



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف
Université Chadli Bendjedid – El Tarf
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم الكيمياء
Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

**Application du procédé photo-Fenton assisté
par lumière solaire pour le traitement des
eaux colorées**

Présenté par:

Ghaddab aya

Devant le Jury :

Dr. BENDAIA Marwa	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Présidente
Dr. SAAIDIA Samia	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Encadrante
Dr. BEKAKRIA Hamida	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Co-encadreur
Dr. BELAIDI Ouafa	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examinatrice

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de chimie du département de chimie
d'Université Chadli Bendjedid d' El Tarf.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Madame **SAIDIA Samia**, mon
encadrante, pour son soutien permanent, ses orientations précieuses, sa patience et sa
disponibilité durant toute la période de réalisation de ce mémoire

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Madame **BEKAKRIA
Hamida**, ma Co-encadrante, pour son soutien scientifique, son implication constante
ainsi que ses précieux conseils, qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce
mémoire

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury pour le temps
consacré à la lecture attentive de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au **BENDAIA Marwa** pour avoir accepté de
présider ce jury.

J'adresse aussi mes remerciements au **BELAIDI Ouafa** pour avoir accepté
d'examiner ce travail

Mes sincères remerciements s'adressent à **Monsieur KHERICI Sofiane** ainsi qu'à
Madame **BOUDINE Nadra** pour leur aide et leur soutien lors de la réalisation de la
partie pratique au laboratoire.

Je n'oublie pas de remercier toute l'équipe du laboratoire pour leur précieuse
contribution à la réalisation de ce mémoire. Mes remerciements les plus chaleureux
vont particulièrement à mon amie **MEHRI Meriem** pour son aide, son soutien et ses
encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

Dédicaces

À ceux qui ont toujours cru en moi,

À ceux dont l'amour et le soutien m'ont donné la force d'avancer

À ceux qui ont partagé mes joies, mes peines et mes rêves

À la personne la plus précieuse dans ma vie

À ma chère mère, Faiza.

À celui qui m'a appris la valeur du courage et du travail,

Qui a toujours été un exemple pour moi,

À mon cher père, Samir.

À celui avec qui j'ai partagé les plus beaux souvenirs,

Mon soutien et mon compagnon de toujours,

À mon cher frère, Koussai.

À celui qui m'encourage chaque jour,

À mon cher mari, Ayoub.

Qui m'apporte confiance, affection et sérénité,

Je dédie également ce travail

À toute ma famille,

À mes amis(es),

*Et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce
mémoire*

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude de la dégradation du colorant synthétique Noir Eriochrome T (NET) dans l'eau à l'aide de deux procédés d'oxydation avancée : le Fenton et le photo-Fenton solaire. Ces méthodes reposent sur l'activation du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ conduisant à la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), des oxydants très puissants capables d'attaquer et de minéraliser les polluants organiques.

L'étude a permis d'optimiser les principaux paramètres opératoires, notamment le pH, la concentration en fer ferreux, en peroxyde d'hydrogène et en colorant. Sous les conditions optimales ($\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/L}$), le procédé de Fenton a atteint 75 % de dégradation en 90 minutes. En comparaison, le procédé photo-Fenton solaire, grâce à l'apport énergétique de la lumière qui régénère le fer ferreux, a montré une efficacité supérieure, atteignant 90 % de dégradation en un temps plus court.

La comparaison des deux techniques met en évidence l'apport significatif de l'irradiation solaire dans l'amélioration de la cinétique et du rendement de dégradation. Les résultats obtenus confirment ainsi le potentiel de ces procédés pour le traitement des effluents colorés, en particulier dans le cas des eaux contaminées par le Noir Eriochrome.

Mots-clés : Noir Eriochrome, Fenton, Photo-Fenton solaire, Radicaux hydroxyles, Dégradation, Traitement des eaux.

Abstract

This thesis focuses on the degradation of the synthetic dye Eriochrome Black T (NET) in water using two advanced oxidation processes: Fenton and solar photo-Fenton. These methods rely on the activation of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ system, which generates hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), highly reactive species capable of oxidizing and mineralizing organic pollutants.

Operational parameters such as pH, ferrous ion concentration, hydrogen peroxide dosage, and dye concentration were optimized. Under optimal conditions ($\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/L}$), the Fenton process achieved 75% degradation in 90 minutes. In contrast, the solar photo-Fenton process, enhanced by light-induced regeneration of Fe^{2+} , showed higher efficiency, reaching 90% degradation in a shorter time.

The comparison of both processes highlights the beneficial role of solar irradiation in improving degradation kinetics and overall treatment performance. The results confirm the strong potential of these methods for removing Eriochrome Black T from contaminated waters.

Keywords: Eriochrome Black, Fenton process, Solar photo-Fenton, Hydroxyl radicals, Degradation, Wastewater treatment.

ملخص

تتناول هذه المذكرة دراسة تحليل الصبغة الصناعية أسود إريوكروم T (NET) في الماء باستخدام أسلوبيين من أساليب الأكسدة المتقدمة: فنتون وفنتون الضوئي الشمسي. تعتمد هذه الطرق على تنشيط نظام H_2O_2/Fe^{2+} مما يؤدي إلى تكوين جذور هيدروكسيل ($OH\cdot$)، وهي مؤكسدات شديدة الفاعلية قادرة على مهاجمة الملوثات العضوية وتمعدنها.

جرى تحسين أهم المعاملات التشغيلية، وهي: الدرجة الحمضية، وتركيز الحديد الثنائي، وجرعة فوق أكسيد الهيدروجين، وتركيز الصبغة. في ظل الظروف المثلى ($pH = 3$ ، $[Fe^{2+}] = 4 \text{ mg/L}$ ، $[HO] = 10^2 \text{ M}$ ، $[NET] =$)، بلغ تحليل فنتون 75% في 90 دقيقة. في المقابل، أظهر فنتون الضوئي الشمسي كفاءة أعلى، إذ بلغ نسبة التحلل 90% في زمن أقصر.

كشفت المقارنة بين الأسلوبين عن الدور المهم للإشعاع الشمسي في تحسين كينيات ومردود التحلل. تؤكد النتائج المتحصل عليها الإمكانيات الكبيرة لهذه الأساليب في معالجة المياه الملوثة بصبغة أسود إريوكروم.

الكلمات المفتاحية: أسود إريوكروم، فنتون، فنتون ضوئي شمسي، جذور هيدروكسيل، تحليل، معالجة المياه.

Liste des symboles et abréviations

NET : Noir Eriochrome T

C₀ : Concentration initiale du colorant

C_t : Concentration du colorant à l'instant t

d : densité

DCO : Demande chimique en oxygène

E° : Potentiel standard redox

eq : équation

Ev : Electronvolt

Ks : Constante de solubilité

L : litre

M : molaire

Min : minutes

mg : Milligramme

nm : Nanomètre

pH : Potentiel hydrogène

POA : procédé d'oxydation avancée

T : Température

Tr/min : Tour par minute

UV : Ultraviolet

°C : degré Celsius

λ : Longueur d'onde

% : pourcentage

UV : ultra-violet

Liste des figures

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	Structure d'un colorant azoïque	5
I.2	Structure d'un colorant anthraquinonique	6
I.3	Structure d'un colorant indigoïde	7
I.4	structure d'un colorants xanthéniques	7
I.5	Structure d'un colorant phtalocyanine	8
I.6	Structure d'un colorant nitré	9
I.7	: Structure d'un colorant triphénylméthane	9
I.8	Structure d'un colorant anionique	10
I.9	Structure d'un colorant basique	11
I.10	Structure d'un colorant Azoïque insoluble	11
I.11	Structure d'un colorant de cuve	12
I.12	Structure d'un colorant direct	13
I.13	Structure d'un colorant mordant	13
II.1	Les principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	16
III.1	La couleur du NET aux différents milieux (acide, neutre, basique).	26
III.2	Préparation de la solution du Noire Eriochrome	27
III.3	Dispositif expérimental de Fenton	28
III.4	Dispositif expérimental photo-Fenton	28
III.5	Le Spectrophotomètre RAYLEIGH 2601	30
III.6	Une balance analytique de la marque OHAUS	31
III.7	pH mètre de la marque HANNA	31
III.8	Agitateur magnétique de la marque STUART	32
IV.1	Spectre du Noir Eriochrome T	33
IV.2	Droite d'étalonnage du NET	34

IV.3	Gamme d'étalonnage du NET préparée à différentes concentrations	34
IV.4	Effet du temps de contact sur l'élimination du NET [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l, pH=3.	35
IV.5	Cinétique de décoloration du NET traité par la réaction fenton	36
IV.6	Influence des réactifs du procédé Fenton (présence/absence) sur la dégradation du NET	36
IV.7	Effet du Concentration initial de NET ([H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l, pH=3).	38
IV.8	Influence du PH sur la décoloration du NET par le procédé Fenton [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l	38
IV.9	Influence de la concentration de [FeSO ₄ .7H ₂ O] sur la décoloration du NET par le procédé Fenton [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, pH=3.	40
IV.10	Taux de dégradation en fonction de la dose des ions ferreux	40
IV.11	L'influence de la concentration des ions Fe ⁺² sur l'élimination du NET [NET]=100 mg/l, [Fe ⁺²] = 4 mg/l, pH=3.	41
IV.12	Influence de la vitesse d'agitation sur la décoloration du NET par le procédé Fenton [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l, pH=3.	42
IV.13	Influence de la présence des sels sur la décoloration du NET par le procédé Fenton [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, pH=3.	43
IV.14	Effet de la présence de la lumière UV sur la dégradation du NET	45
IV.15	Influence du Concentration initial de NET par photo fenton [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l, pH=3	46
IV.16	Influence du PH sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton [NET]=100 mg/l, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² M, [Fe ⁺²] = 4 mg/l	47

IV.17	Influence de la concentration de $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton solaire $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.	48
IV.18	L'influence de la concentration des ions Fe^{+2} sur l'élimination du NET par photo fenton solaire $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$.	49
IV.19	Influence de la vitesse d'agitation sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$.	50
IV.20	Influence de la présence des sels sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.	51
IV.21	Taux de décoloration et de minéralisation de NET par les procédés de Fenton et photo-Fenton. ($[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$; $\text{PH} = 3$)	52
IV.22	Influence de la vitesse d'agitation sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$.	50
IV.23	Influence de la présence des sels sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 100 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.	51
IV.24	Taux de décoloration et de minéralisation de NET par les procédés de Fenton et photo-Fenton. ($[\text{NET}] = 100 \text{ m/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$; $\text{PH} = 3$)	52

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	4
II.1	Comparaison du pouvoir oxydant de divers agents chimiques	17
II.2	Les effets de PH	21
II.3	Avantages et inconvénients du système Fenton	22
II.4	Avantages et inconvénients du procédé photo-Fenton	24
III.1	Produits chimiques utilisés	25
III.2	Propriétés physico-chimiques du colorant NET	26

SOMMAIRE

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste de symboles et abréviations	XII
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	X
Sommaire	XI
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralité sur les colorants	
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur les colorants	3
I.2.1. Définition	3
I.3. Historique des colorants	4
I.4. Classification des colorants	5
I.4.1. Classification chimique	5
I.4.1.1. Les colorants azoïques	5
I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques	5
I.4.1.3. Les colorants indigoïdes	6
I.4.1.4. Les colorants xanthéniques	7
I.4.1.5. Les colorants phtalocyanines	8
I.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés	8
I.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes	9
I.4.2. Classification tinctoriale	10
I.4.2.1. Les colorants acide ou anionique	10
I.4.2.2. Les colorants cationiques ou basiques	11
I.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles	11
I.4.2.4. Les colorants de cuve	12
I.4.2.5. Les colorants directs	12

I.4.2.6. Les colorants à mordant	13
I.5. Domaines d'application des colorants	14
I.6. Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux	14
1.6.1. Sur l'environnement	14
I.6.2. Sur la santé humaine	15
I.7. Conclusion	15

Chapitre II : Procédé d'oxydation avancée

II.1. Introduction	
II.2. Définition	16
II.3. Réactivité des radicaux hydroxyles	16
II.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée (POA)	17
II.4.1. Procédé D'oxydation Avancée chimique (réaction de Fenton)	18
II.4.2. Procédé D'oxydation Avancée Electrochimique	18
II.4.3. Procédé D'oxydation Avancée Photochimique	19
II.5. Procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton	19
II.5.1. Procédé De Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	19
II.5.1.1. Mécanismes mis en jeu	19
II.5.1.2. Paramètres influençant le procédé Fenton	20
II.5.1.2. Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton	20
II.5.2. Le procédé de photo-Fenton	22
II.5.2.1. Mécanismes mis en jeu	23
II.5.2.2. Avantages et inconvénients de procédé photo-Fenton	23
II.6. Conclusion	23

Chapitre III : Matériels et techniques d'analyse

III.1. Introduction	
III.2. Produits chimique	
III.3. Le colorant étudié : Noir Eriochrome T	24
III.4. Préparation des solutions	25
III.4.1. Solution de noir Eriochrome T	25
III.4.2. Solution de Sulfate de fer II	26
	27

III.4.3. Solution de H ₂ O ₂	27
III.4.4. Solution de l'acide sulfurique	27
III.5. Dispositif expérimentale	27
III.5.1. Montage de Fenton	28
III.5.2. Montage de photo Fenton solaire	28
III.6. Protocole expérimental	28
III.6.1. Protocole expérimental de la photolyse	28
III.6.2. Protocole expérimental de Fenton et photo-Fenton solaire	29
III.7. Technique d'analyse et appareils utilisés	29
III.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible	29
III.7.2. Appareils utilisés	30
III.8. Conclusion	
Chapitre IV : Résultats et discussions	33
IV.1. Introduction	33
IV.2. Obtention des spectres d'absorption NET	34
IV.3. Traçage de la courbe d'étalonnage de NET	35
IV.4. Etude de la dégradation du colorant NET par le procédé de Fenton	35
IV.4.1. Influence du temps de contact	36
IV.4.2. Dégradation de NET en présence et absence des réactifs de Fenton	37
IV.4.3. L'influence de la concentration initiale du colorant [NET]	38
IV.4.4. Influence du pH	39
IV.4.5. Influence de la concentration du catalyseur Fe ⁺²	41
IV.4.6. L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène	42
IV.4.7. L'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation du colorant	43
IV.4.8. L'influence de la présence des sels	44
IV.5. Etude de la dégradation du colorant NET par le procédé de photo Fenton solaire	44
IV.5.1. Effet des rayons solaire sur la cinétique de dégradation du NET	45
IV.5.2. L'influence de la concentration initiale du colorant [NET]	47
IV.5.3. Influence du pH	49
IV.5.4. Influence de la concentration du catalyseur Fe ⁺²	49

IV.5.5. L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène	50
IV.5.6. L'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation du colorant	51
IV.5.7. L'influence de la présence des sels	52
IV.6. Comparaison entre les deux procédés Fenton et photo-Fenton	53
IV.7. Conclusion	53
CONCLUSION GENERALE	54
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	55

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des ressources hydriques par les substances chimiques d'origine industrielle constitue une problématique environnementale majeure, en particulier dans les pays en développement. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques occupent une place importante en raison de leur utilisation intensive dans divers secteurs tels que les industries textile, pharmaceutique, cosmétique et alimentaire. Ces composés organiques, souvent caractérisés par une structure complexe et une grande stabilité chimique, se montrent résistants aux traitements conventionnels des eaux usées, ce qui favorise leur persistance dans les milieux aquatiques [1].

Leur rejet, qu'il soit direct ou insuffisamment traité, contribue à la dégradation de la qualité des eaux. En effet, la présence de colorants réduit la pénétration de la lumière, perturbant ainsi la photosynthèse des organismes aquatiques. Par ailleurs, certains de ces composés présentent des effets toxiques, mutagènes voire cancérigènes, et peuvent se bio accumuler ou se transformer en sous-produits encore plus nocifs, constituant ainsi un risque pour les écosystèmes et la santé humaine [2].

Parmi ces composés, le Noir Eriochrome (NET), colorant azoïque anionique largement utilisé, constitue un polluant préoccupant en raison de sa stabilité chimique et de sa persistance dans les milieux aquatiques. Sa présence dans les effluents peut engendrer des effets néfastes sur les organismes aquatiques et présenter des risques potentiels pour la santé humaine. En raison de ses propriétés représentatives des colorants industriels, il est fréquemment utilisé comme polluant modèle dans les études de traitement et de décontamination des eaux [3].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées. Ils regroupent un ensemble de procédés basés sur la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), considérés comme des espèces oxydantes très réactives capables de dégrader de manière non sélective un large éventail de composés organiques avec une grande efficacité. Ces procédés utilisent généralement des oxydants tels que l'ozone (O_3) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en combinaison avec une irradiation lumineuse et/ou des catalyseurs tels que le fer. Se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité élevée et son coût relativement modéré. Son amélioration par irradiation UV, appelée procédé photo-Fenton, permet d'augmenter la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), ce qui se traduit par une amélioration du rendement de dégradation ainsi que de la

minéralisation des composés organiques, notamment dans le traitement des effluents industriels colorés [4].

Dans notre étude, nous proposons d'étudier la dégradation de Noir Eriochrome par les procédés Fenton et photo-Fenton, en mettant en évidence les conditions opératoires optimales ainsi que l'évaluation comparative de l'efficacité de ces deux techniques de traitement.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique sur les colorants industriels et leurs impacts environnementaux.
- **Le deuxième chapitre** présente un aperçu général des différentes techniques d'oxydation avancée, avec un intérêt particulier pour les procédés Fenton et photo-Fenton.
- **Le troisième chapitre** décrit les matériaux, les réactifs, les méthodes expérimentales ainsi que les techniques d'analyse utilisées dans cette étude.
- **Enfin, le quatrième chapitre** est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Cette partie examine les différents facteurs influençant la dégradation du Noir Eriochrome T par les procédés Fenton et photo-Fenton, afin de déterminer les conditions opératoires optimales.

Chapitre I : Généralité sur les colorants

I.1. Introduction

La demande croissante en colorants dans différentes industries notamment le textile, les cosmétiques, l'agroalimentaire et l'impression a conduit à leur accumulation dans les effluents industriels. En raison de leur structure chimique complexe, de leur grande stabilité et de leur forte solubilité dans l'eau, ces composés sont souvent peu biodégradables et persistent dans l'environnement.

Face à la pollution persistante des effluents colorés, plusieurs stratégies de traitement ont été développées. Elles comprennent des méthodes physiques, telles que l'adsorption et la filtration, des procédés biologiques comme les boues activées, ainsi que des traitements chimiques. Parmi ces derniers, les procédés d'oxydation avancée (POA) occupent aujourd'hui une place privilégiée grâce à leur capacité à éliminer efficacement les colorants en les minéralisant en produits inoffensifs tels que l'eau et le dioxyde de carbone.

Dans ce chapitre, l'attention est portée d'une part sur la classification et les caractéristiques des colorants ainsi que sur leurs effets sur l'environnement, et d'autre part sur les principales méthodes d'oxydation avancée. Un accent particulier est mis sur les procédés Fenton et photo-Fenton, reconnus pour leur bonne efficacité, leur coût maîtrisé et leur intérêt dans une démarche de traitement plus respectueuse de l'environnement.

I.2. Définition

Les colorants sont des substances, le plus souvent d'origine organique, pouvant être naturelles ou synthétiques, et possédant la capacité de fixer durablement une couleur sur différents supports [5]. Leur propriété essentielle repose sur leur aptitude à absorber la lumière dans le domaine du visible, généralement compris entre 380 et 750 nm.

D'un point de vue structural, les colorants sont constitués d'un ensemble de groupements fonctionnels, notamment des chromophores et des auxochromes, associés à des structures aromatiques (**Tableau I.1**) [6]. Grâce à ces caractéristiques, ils trouvent de nombreuses applications dans divers secteurs industriels tels que le textile, les encres, les peintures, les vernis ainsi que l'industrie agroalimentaire.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine Primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine Secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3. Historique des colorants

Depuis les premières civilisations, l'être humain a manifesté un intérêt constant pour l'utilisation des couleurs afin d'enrichir son environnement. À cette époque, il avait recours à des substances colorantes d'origine naturelle, telles que la suie, l'oxyde de manganèse, l'hématite ou encore l'ocre. Ces matériaux étaient employés aussi bien pour la réalisation de représentations sur les parois des grottes que pour la coloration des objets et des textiles [8]. Par ailleurs, La découverte des colorants synthétiques remonte à 1856, lorsque le jeune chimiste anglais William Henry Perkin tenta de synthétiser la quinine, utilisée dans le traitement du paludisme. Au cours de ses travaux expérimentaux, il obtint accidentellement un composé inédit, la mauvéine, qui est aujourd'hui considérée comme le premier colorant synthétique [9].

À la suite de cette découverte, le développement des colorants synthétiques a connu une expansion considérable, conduisant à la mise au point de milliers de composés. Dès la fin du XIXe siècle et au début du XXe siècle, ces derniers ont progressivement remplacé les colorants naturels dans la majorité des applications industrielles. Actuellement, plus de 100 000 types de colorants et pigments sont répertoriés dans le monde, et leur production est réalisée à grande échelle pour répondre aux besoins industriels, notamment dans le

secteur textile. La production mondiale de colorants atteint aujourd'hui plusieurs millions de tonnes par an, reflétant l'importance économique et industrielle de ce secteur.

I.4. Classification des colorants synthétiques

La classification des colorants s'appuie essentiellement sur deux critères principaux : leur structure chimique et les procédés d'application employés en fonction de la nature du support à colorer, tels que les textiles, le papier ou encore les matières plastiques.

I.4.1. Classification chimique

De plus, La classification des colorants selon leur structure chimique repose essentiellement sur la nature du groupement chromophore, lequel constitue l'élément fondamental responsable de la coloration de la molécule.

I.4.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence, au sein de leur structure moléculaire, d'un groupement azoïque ($-N=N-$) assurant la liaison entre deux groupements alkyles ou ayles, qu'ils soient identiques ou différents.

En fonction du nombre de groupements azoïques présents dans la molécule, ces colorants sont classés en monoazoïques, diazoïques et polyazoïques [10]. Actuellement, ils constituent la famille de colorants la plus largement utilisée, en raison de leur grande diversité d'applications. En effet, ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [11].

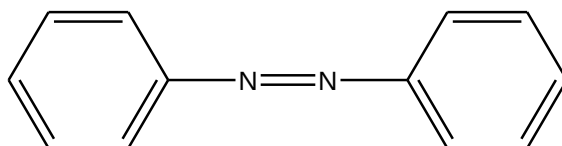


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque

I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques constituent, après les colorants azoïques, l'un des groupes les plus importants de matières colorantes. Grâce à leurs nuances bleues et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges pour former une palette harmonieuse. La molécule de base de ce groupe est l'anthraquinone, qui comporte un

groupement chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau qu'ionique servant de chromogène [11].

Les colorants anthraquinoniques bleus et turquoise se distinguent par une meilleure solidité à la lumière et une vivacité accrue des couleurs. Ces caractéristiques font que les deux familles de colorants azoïques et anthraquinoniques se complètent parfaitement dans la création des nuances [12]. Les chromogènes anthraquinoniques constituent également la base de la plupart des colorants naturels rouges, le plus célèbre étant la garance. Après la détermination de sa formule chimique (dihydroxy-1,2- anthraquinone), ce pigment naturel a été synthétisé sous le nom d'alizarine [13]. La Figure I.2 donne la structure d'un colorant anthraquinonique.

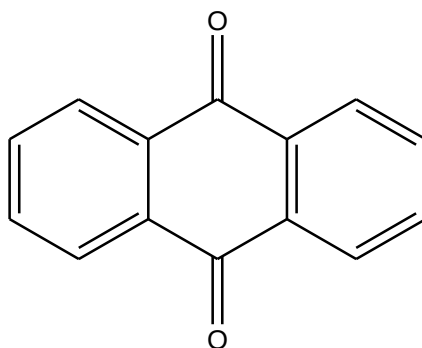


Figure I.2 : Structure d'un colorant anthraquinonique [14]

I.4.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes doivent leur appellation à l'indigo, considéré comme le composé de base de cette famille. Les dérivés indigoïdes peuvent présenter différentes substitutions (oxygénées, soufrées ou sélénées), qui modifient leurs propriétés spectrales et peuvent entraîner des variations hypochromes ou bathochromes. Ces modifications permettent d'obtenir une gamme étendue de teintes, allant généralement du bleu au violet, et parfois jusqu'au vert selon les substituants [15]. Parmi ces dérivés, l'indigo reste le représentant le plus important, largement utilisé dans l'industrie textile, notamment pour la teinture du denim. Sa structure chimique caractéristique est présentée ci-dessous [16].

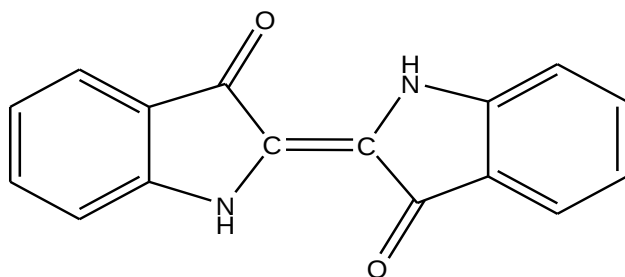


Figure I.3: Structure d'un colorant indigoïde

I.4.1.4. Les colorants xanthéniques

Les colorants xanthéniques constituent une famille de composés organiques tricycliques dérivés du noyau xanthène, formé d'un cycle pyranique fusionné à deux cycles benzéniques. Ils se distinguent par leurs propriétés photophysiques remarquables, notamment une fluorescence élevée, ce qui explique leur utilisation croissante dans des domaines tels que l'imagerie biomédicale et les capteurs fluorescents et certaines applications photocatalytiques, plutôt que dans la teinture traditionnelle [17].

D'un point de vue synthétique, ces colorants peuvent être obtenus par des réactions de condensation entre des dérivés de l'anhydride phthalique et des composés phénoliques ou aminés, notamment la résorcine ou le 3-aminophénol. Les méthodes récentes privilégient des approches plus durables inspirées de la chimie verte, incluant l'utilisation de catalyseurs innovants et de solvants écologiques [18].

Sur le plan physico-chimique, les xanthènes présentent une bonne solubilité dans de nombreux solvants organiques, tandis que leur solubilité dans les solvants polaires (comme l'éthanol ou l'eau) dépend fortement des substituants présents sur la structure, un facteur déterminant dans leurs performances analytiques et environnementales [19].

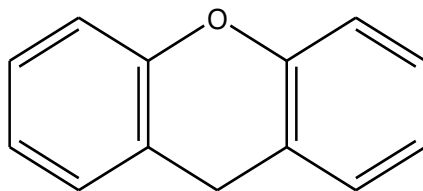


Figure I.4 : structure d'un colorants xanthéniques

I.4.1.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des composés macrocycliques caractérisés par un système π étendu et une cavité centrale pouvant coordonner différents ions métalliques (Cu, Ni, Co, Pt...), modulant ainsi leurs propriétés physico-chimiques [20].

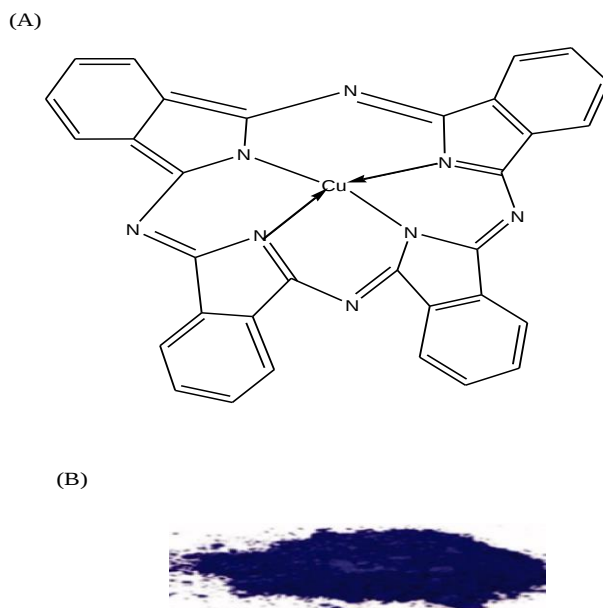


Figure I.4: Structure d'un colorant phtalocyanine

I.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une famille relativement restreinte et historiquement ancienne de colorants. Malgré leur ancienneté, ils restent utilisés dans certaines applications industrielles en raison de leur faible coût de production, lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est généralement caractérisée par la présence d'un groupement nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons, tel qu'un groupement hydroxyle ou amine, ce qui influence leurs propriétés chromophores [21].

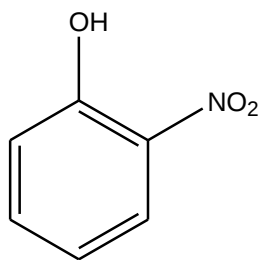


Figure I.5: Structure d'un colorant nitré

I.4.1.7. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques représentent l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques. Actuellement moins utilisés que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils conservent néanmoins une certaine importance commerciale grâce à leur capacité à couvrir une large gamme de nuances. Leur pouvoir colorant élevé est attribué à la présence d'un système conjugué étendu associé à une structure cationique. Ces composés dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure constitué de trois cycles phényles liés à un carbone central, structure que l'on retrouve dans de nombreux composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés sont largement utilisés dans les industries textiles et papetières pour la teinture de fibres telles que le nylon, la laine, la soie et le coton. Par ailleurs, ils trouvent également des applications dans le domaine biomédical, notamment en tant que marqueurs biologiques et agents antifongiques [22].

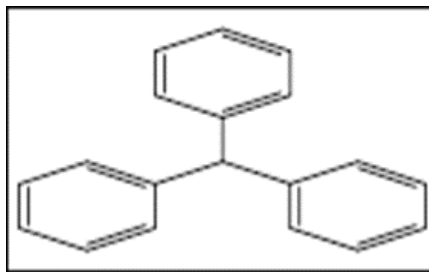


Figure I.6: Structure d'un colorant triphénylméthane

I.4.2. Classification tinctoriale

La classification des colorants selon leur domaine d'application fournit des informations essentielles sur leur comportement en milieu de teinture. Elle prend en compte notamment leur solubilité dans le bain de teinture, leur affinité vis-à-vis des différentes fibres textiles ainsi que leur mode de fixation [23]. Contrairement à la classification chimique, davantage orientée vers les fabricants, cette approche est particulièrement privilégiée par les teinturiers, car elle permet d'optimiser les procédés de teinture. La fixation du colorant sur le substrat peut s'effectuer selon différents types d'interactions, telles que les liaisons ioniques, hydrogène, de Van der Waals ou covalentes, avec une intensité variable. Dans ce cadre, les groupes auxochromes jouent un rôle déterminant dans la définition des catégories tinctoriales [24]. Parmi lesquelles on distingue notamment les colorants acides, basiques, réactifs, de cuve, à mordant, directs et azoïques insolubles.

I.4.2.1. Les colorants acide ou anionique

Les colorants acides, également appelés colorants anioniques, se caractérisent par la présence de groupes sulfonates ou carboxylate, ce qui leur confère une excellente solubilité dans l'eau. Ils appartiennent principalement aux familles des colorants azoïques et anthraquinoniques [25]. Leur affinité pour les fibres textiles repose sur des interactions ioniques entre les groupements acides du colorant et les fonctions amines des fibres. Ce mécanisme de fixation les rend particulièrement efficaces pour la teinture des polyamides ainsi que de certains matériaux synthétiques [26].

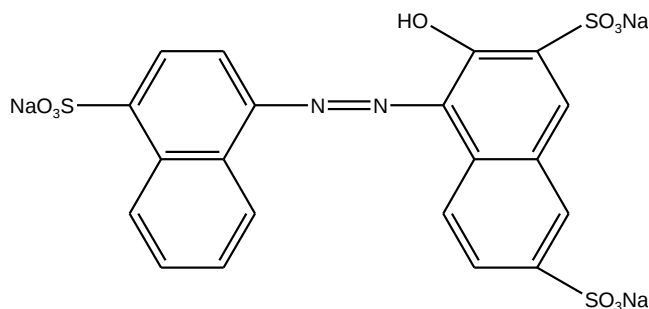


Figure I.7: Structure d'un colorant anionique

I.4.2.2. Les colorants cationiques ou basiques

Les colorants basiques, ou colorants cationiques, sont généralement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Leur mécanisme de fixation repose sur des interactions électrostatiques entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques présents sur les fibres textiles. Bien que leur utilisation ait diminué dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont connu un regain d'intérêt avec le développement des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des teintes intenses et durables [27]. La figure I.8 donne la structure d'un colorant basique.

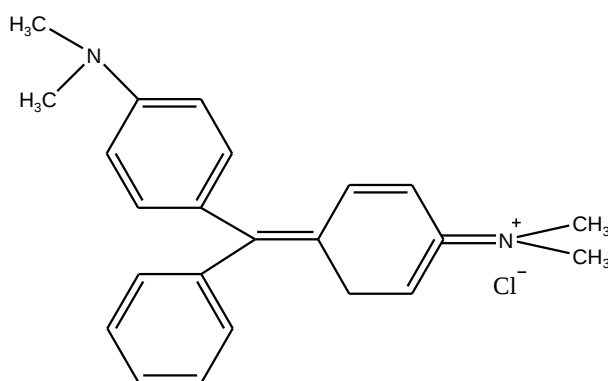


Figure I.8: Structure d'un colorant basique

I.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles, également appelés colorants développés, sont formés directement au sein des fibres textiles par un procédé in situ. Dans un premier temps, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol jouant le rôle de copulant, permettant la pénétration des précurseurs dans la structure poreuse du matériau. Par la suite, le traitement avec une solution de sel de diazonium entraîne une réaction de couplage immédiate, conduisant à la formation du colorant azoïque insoluble directement à l'intérieur de la fibre, ce qui améliore sa fixation et sa résistance [28].

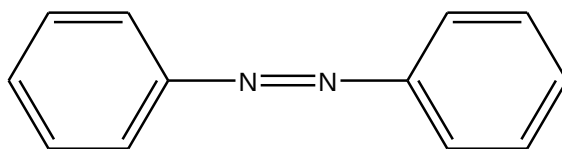


Figure I.9: Structure d'un colorant Azoïque insoluble

I.4.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des composés initialement insolubles dans l'eau, mais qui peuvent être rendus solubles par réduction en milieu alcalin. Sous l'action d'un agent réducteur, généralement le dithionite de sodium, ils se transforment en leur forme leuco, incolore et soluble, capable de pénétrer dans les fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Une fois fixée, cette forme est réoxydée à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, régénérant ainsi le colorant insoluble à l'intérieur de la fibre, ce qui assure une excellente tenue. Les colorants de cuve appartiennent principalement aux familles des anthraquinones et des indigoïdes, reconnues pour leur grande stabilité, notamment vis-à-vis de la lumière, ce qui explique également leur utilisation dans certaines applications industrielles comme les pigments [29].

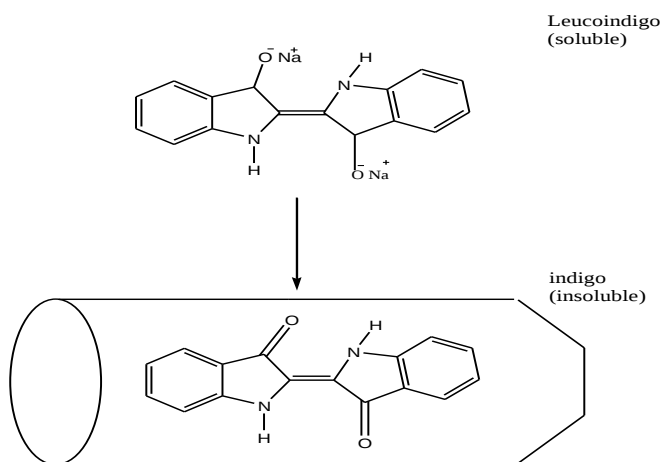


Figure I.10: Structure d'un colorant de cuve

I.4.2.5. Les colorants directs

Les colorants directs, également appelés colorants substantifs, ont été introduits à la fin du XIXe siècle avec la découverte du rouge Congo, premier colorant capable de teindre directement le coton sans recours à un mordant. En outre, Ces colorants sont solubles dans l'eau en raison de la présence de groupements sulfonates dans leur structure. Leur affinité pour les fibres cellulosiques repose sur des interactions électrostatiques entre les charges du colorant et celles du substrat, ainsi que sur la structure plane de leurs molécules,

favorisant leur adsorption sur les fibres. Cette propriété leur permet de se fixer directement sur des matériaux tels que le coton sans traitement préalable [30].

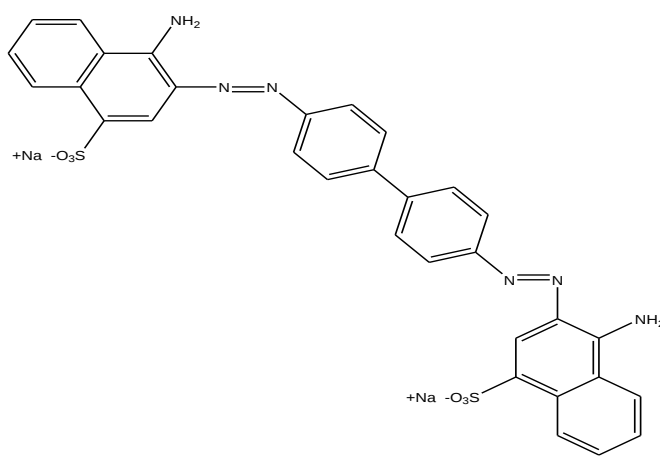


Figure I.11: Structure d'un colorant direct

I.4.2.6. Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence de groupements fonctionnels capables de former des complexes stables avec des ions métalliques tels que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer. La fixation du colorant sur la fibre textile repose ainsi sur la formation de liaisons de coordination entre le ligand du colorant et le métal, conduisant à la formation de complexes colorés insolubles au sein du textile, ce qui améliore la solidité de la teinture [31].

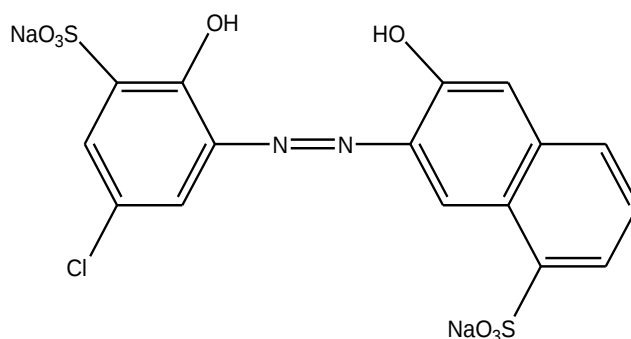


Figure I.12: Structure d'un colorant mordant

I.5. Domaines d'application des colorants

Les colorants ont de nombreuses applications dans divers domaines, dont plusieurs sont essentielles, y compris les plastiques, l'imprimerie, l'agroalimentaire, les peintures et matériaux de construction, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les carburants et lubrifiants, ainsi que les textiles destinés à l'habillement, la décoration et des usages spécialisés [32].

I.6. Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux

I.6.1. Sur l'environnement

Les colorants synthétiques, en particulier ceux employés dans l'industrie textile, constituent une source majeure de pollution environnementale. Chaque année, des milliers de tonnes de ces substances sont rejetées dans les eaux usées industrielles, souvent sans traitement approprié. Ces composés présentent une forte persistance dans les milieux aquatiques, ce qui accentue leur impact environnemental. La présence de ces colorants réduit la pénétration de la lumière solaire, ce qui perturbe la photosynthèse des organismes aquatiques. Cela entraîne un déséquilibre des écosystèmes et une diminution de la biodiversité. De plus, de nombreux colorants contiennent des groupements toxiques ou des métaux lourds tels que le chrome, le cuivre ou le plomb, qui peuvent être bio accumulés dans la chaîne alimentaire, constituant un risque pour l'homme notamment lors de la consommation de poissons contaminés. Certains colorants, en particulier les azoïques, peuvent se transformer en amines aromatiques sous l'action de micro-organismes anaérobies présents dans les sédiments, libérant ainsi des composés cancérigènes ou mutagènes dans l'environnement. Enfin, la coloration intense des eaux usées a un impact esthétique négatif sur les rivières et les lacs, pouvant influencer les activités économiques locales, telles que le tourisme et la pêche [33].

I.6.2. Sur la santé humaine

Les colorants synthétiques peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine. Ces effets dépendent de leur nature chimique, de leur concentration, de la voie d'exposition et de la durée de contact. Les colorants azoïques, contenant le groupement $-N=N-$, peuvent se dégrader en amines aromatiques, plusieurs étant classées comme cancérogènes probables ou avérés par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Ces composés peuvent interagir avec l'ADN et induire des mutations génétiques, entraînant à long terme des cancers, notamment de la vessie, du foie ou du rein. Une exposition chronique ou répétée à certains colorants peut également provoquer des atteintes hépatiques (hépatotoxicité), rénales (néphrotoxicité) et affecter le système immunitaire. Les colorants présents dans les produits cosmétiques ou textiles peuvent déclencher des réactions allergiques, telles que dermatites de contact, urticaire, voire asthme chez les individus sensibles. Certains colorants alimentaires, bien que réglementés, sont suspectés d'être associés à des troubles du comportement chez l'enfant, notamment l'hyperactivité (exemples : tartrazine, érythrosine). Les travailleurs des industries de teinture et d'impression sont particulièrement à risque, notamment par inhalation de poussières ou contact prolongé avec la peau. L'ingestion accidentelle ou répétée de colorants non autorisés dans les produits alimentaires ou médicaux constitue également un danger pour le grand public, surtout dans les pays où les réglementations sont moins strictes [34].

I.7. Conclusion

L'étude des colorants met en évidence non seulement leur rôle essentiel dans de nombreux domaines industriels, mais aussi les difficultés qu'ils posent lorsqu'il s'agit de les éliminer des eaux usées. Leur classification, fondée sur la structure chimique et les propriétés tinctoriales, permet de mieux comprendre leur comportement ainsi que leurs interactions avec différents supports. Malgré les progrès réalisés dans les procédés de traitement, il reste indispensable de mettre au point des méthodes plus performantes et respectueuses de l'environnement afin de réduire leur impact. Dans cette optique, la recherche d'alternatives durables et de techniques de dépollution innovantes représente aujourd'hui un enjeu majeur.

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée (POA)

II.1. Introduction

La majorité des colorants utilisés dans l'industrie textile présentent une forte toxicité, une faible biodégradabilité et une grande résistance aux traitements physico-chimiques et biologiques conventionnels. Face à ces limitations, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières années, en raison de leur capacité à assurer une dégradation poussée, voire une minéralisation complète des polluants organiques. Toutefois, lorsque la charge polluante est élevée ou que le débit des effluents dépasse les capacités des procédés menant à une minéralisation totale, ces techniques visent principalement à transformer les contaminants en composés intermédiaires moins toxiques et plus facilement biodégradables.

II.2. Définition

Les POA reposent sur un principe fondamental commun, à savoir la génération d'espèces radicalaires hautement réactives, en particulier les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), capables d'oxyder et de décomposer efficacement les molécules organiques complexes (voir figure II.1) [35]. Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont considérés comme des agents oxydants extrêmement puissants et non sélectifs, capables d'attaquer et de dégrader une large variété de polluants, qu'ils soient organiques ou organométalliques. Leur efficacité remarquable dans les procédés de dépollution des eaux s'explique par leur capacité à répondre à plusieurs critères essentiels, notamment l'absence de pollution secondaire, une faible toxicité, ainsi qu'une bonne compatibilité avec les équipements en raison de leur caractère peu corrosif. De plus, ces espèces réactives permettent une élimination rapide des contaminants et peuvent être générées in situ, ce qui simplifie la mise en œuvre des procédés tout en assurant une certaine rentabilité économique [36].

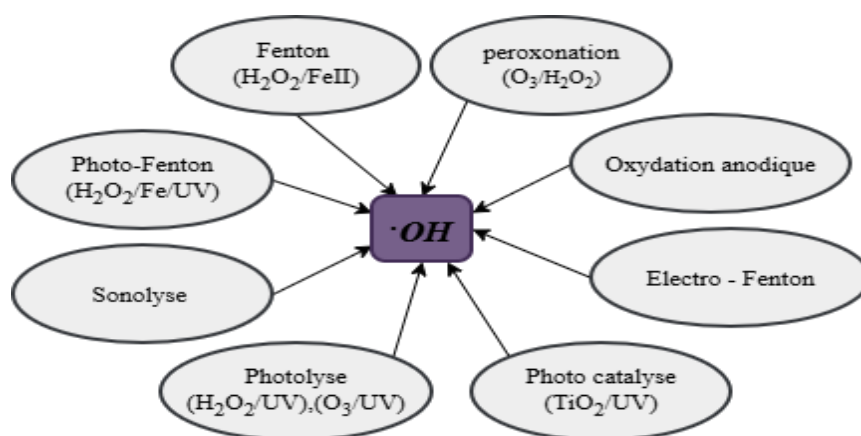


Figure II.1. Les principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Le tableau II.1 présente les potentiels standards d'oxydation des principaux oxydants utilisés en milieu aqueux. Ces données montrent que le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) possède le pouvoir oxydant le plus élevé parmi les oxydants chimiques couramment employés. En effet, avec un potentiel standard d'environ 2,80 V/ESH à 25 °C, il se distingue par sa très forte réactivité. Il constitue ainsi l'espèce oxydante la plus puissante après le fluor, dont le potentiel standard atteint 3,03 V/ESH dans les mêmes conditions. [37]

Tableau II.1 : Comparaison du pouvoir oxydant de divers agents chimiques [38].

Oxydant	Pouvoir oxydant, (E° en V vs ENH)
F_2	3.05
$\cdot\text{OH}$	2.80
$\text{O}^\cdot$	2.42
O_3	2.07
H_2O_2 (milieu acide)	1.78
$\text{HO}_2^\cdot$	1.70
Cl_2	1.36
O_2	1.23

II.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) se distinguent par leur très forte réactivité, ce qui leur permet d'interagir avec une large diversité de substances chimiques. Leur action sur les composés organiques et minéraux s'effectue selon différents mécanismes réactionnels, impliquant notamment des processus d'oxydation, d'addition ou d'abstraction d'atomes, conduisant ainsi à la dégradation progressive des polluants [39].

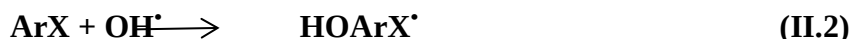
➤ Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène à partir des chaînes hydrocarbonées saturées. Ce mécanisme conduit à la formation de radicaux organiques intermédiaires, initiant ainsi des réactions en chaîne qui favorisent la dégradation progressive des molécules polluantes [40].



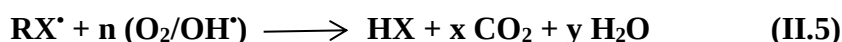
➤ **Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)**

Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) attaquent préférentiellement les zones à forte densité électronique. Ainsi, ils peuvent s'additionner sur les liaisons insaturées présentes dans les composés aromatiques, les alcènes et les alcynes, conduisant à la formation d'intermédiaires réactionnels instables qui évoluent ensuite vers des produits plus oxydés [41].



➤ **Transfert d'électrons (oxydoréduction)**

Ce mécanisme d'oxydation repose sur un transfert d'électron, conduisant à l'ionisation de la molécule organique. Il devient particulièrement significatif lorsque les mécanismes d'abstraction d'hydrogène et d'addition électrophile sont défavorisés, notamment en présence de substitutions multiples par des atomes d'halogène ou en raison d'un encombrement stérique important, limitant l'accessibilité des sites réactifs [42].



II.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée (POA)

La flexibilité d'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) repose sur leur capacité à générer les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) selon différentes voies. En raison de leur très forte réactivité et de leur instabilité, ces espèces doivent être produites en continu in situ. Cette génération peut être assurée par divers mécanismes, notamment des réactions chimiques, photochimiques, électrochimiques ou encore électriques, ce qui confère aux POA une grande adaptabilité en fonction des conditions de traitement et de la nature des polluants [43].

II.4.1. Procédé D'oxydation Avancée chimique (réaction de Fenton)

Au cours des dernières décennies, l'application du réactif de Fenton dans le domaine environnemental, notamment pour le traitement des eaux usées, a suscité un intérêt croissant. Ce procédé repose sur l'activation du peroxyde d'hydrogène par des ions ferreux (Fe^{2+}), générant des espèces fortement oxydantes. Il s'avère particulièrement efficace pour le traitement des effluents contenant des colorants réfractaires à la biodégradation ou présentant une toxicité élevée [44].

II.4.2. Procédé D'oxydation Avancée Electrochimique

Le traitement électrochimique des effluents colorés apparaît comme une alternative particulièrement intéressante, en raison de son efficacité à la fois technique et économique. Ce procédé permet généralement d'obtenir des effluents traités présentant une faible toxicité pour les organismes vivants. De plus, sa mise en œuvre se distingue par une utilisation réduite, voire nulle, de réactifs chimiques, ce qui en fait une technologie propre et facile à exploiter [45].

II.4.3. Procédé D'oxydation Avancée Photochimique

La photodégradation des colorants repose sur l'irradiation ultraviolette, qui agit comme source d'activation du processus oxydatif. Ce traitement peut se dérouler en présence ou en absence de catalyseurs, et peut également être associé à d'autres agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. Ces conditions favorisent la dégradation des molécules organiques, pouvant aller jusqu'à leur minéralisation complète. Ce phénomène est principalement attribué à la formation et à l'action des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), fortement réactifs [46].

II.5. Procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton

La génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à partir du réactif de Fenton est connue depuis les années 1930. Le procédé Fenton classique repose sur l'interaction entre deux réactifs principaux, à savoir le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), permettant la production in situ de radicaux hautement oxydants.

Au fil du temps, plusieurs variantes de ce procédé ont été développées afin d'en améliorer les performances et d'optimiser les conditions d'exploitation. Parmi les plus importantes, on peut citer le procédé photo-Fenton, qui utilise une irradiation lumineuse pour accroître la génération des radicaux, ainsi que le procédé électro-Fenton, basé sur la production électrochimique du peroxyde d'hydrogène et la régénération du fer, améliorant ainsi l'efficacité globale du traitement [47].

II.5.1. Procédé De Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du XIX^e siècle, son application en tant que procédé d'oxydation pour l'élimination des substances toxiques n'a été véritablement développée qu'à partir des années 1960. Le système Fenton classique repose sur un mélange simple de deux réactifs, le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), permettant la génération in situ de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

Afin d'améliorer les performances de ce procédé et de réduire les coûts d'exploitation, plusieurs variantes ont été proposées au cours des dernières années. Parmi celles-ci figurent notamment les procédés photo-Fenton, qui exploitent une irradiation lumineuse pour intensifier la production des radicaux, et électro-Fenton, basé sur la génération électrochimique des réactifs, offrant ainsi une meilleure efficacité globale du traitement [48].

II.5.1.1. Mécanismes mis en jeu

En générale l'oxydation de la matière organique en solution procédé selon le schéma réactionnel suivant [49]. :

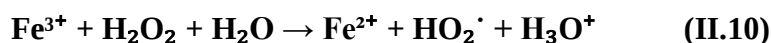
- Formation du radical hydroxyle :



- Activité oxydante d' $\text{OH}^\bullet$ sur les composés organiques :



- Régénération des espèces métalliques:



- Décomposition parasite : Une fraction des radicaux $\text{OH}^\bullet$ peut aussi conduire à la formation d'oxygène moléculaire inactif selon la réaction :



II.5.1.2. Paramètres influençant le procédé Fenton

Effet de PH

Afin de mieux illustrer l'influence du pH sur l'efficacité du procédé Fenton, les principaux phénomènes observés ainsi que leurs effets sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les effets de PH [50]

Domaine de pH	Phénomènes observés	Effet sur le procédé
pH < 2,5	formation de complexes ferreux stables ; inhibition de la réaction $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; H_2O_2 agit comme piègeur de $\cdot\text{OH}$	Diminution significative de l'efficacité
$2,5 \leq \text{pH} \leq 4$	conditions optimales pour la réaction de Fenton ; génération efficace des radicaux $\cdot\text{OH}$	Efficacité maximale du procédé
pH > 4	précipitation de Fe^{3+} sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; limitation de la régénération de Fe^{2+}	Réduction de la production de $\cdot\text{OH}$ et baisse du rendement

Effet de la température

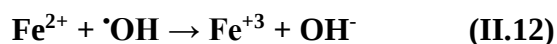
Peu d'études ont été consacrées à l'évaluation de l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Néanmoins, certaines investigations ont montré que ce paramètre exerce une influence limitée, notamment lors de l'oxydation de l'acide p-hydroxybenzoïque dans une plage de température comprise entre 11 et 41 °C. Cette faible dépendance peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire nécessite une énergie d'activation relativement faible, rendant ainsi le processus peu sensible aux variations de température [51]

Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

L'augmentation de la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) favorise l'accélération de la cinétique de la réaction d'oxydation, sans pour autant améliorer significativement le rendement global du procédé. En revanche, une concentration plus élevée en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) permet d'accroître l'efficacité de dégradation des polluants, tout en exerçant une influence limitée sur la vitesse de réaction. Ainsi, l'optimisation du procédé de Fenton repose sur un ajustement simultané des concentrations des deux réactifs. Toutefois, un excès de Fe^{2+} ou de H_2O_2 peut s'avérer défavorable, ces espèces pouvant agir comme des piègeurs de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), ce qui réduit l'efficacité globale du traitement [52].

Influence de la concentration du catalyseur

Plusieurs études récentes ont montré qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans le milieu réactionnel n'améliore pas nécessairement le taux de minéralisation des polluants. Au contraire, un excès d'ions ferreux peut entraîner une diminution de l'efficacité du procédé, en raison de réactions parasites entre les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et Fe^{2+} , ce qui limite la disponibilité des espèces oxydantes et réduit ainsi les performances globales du traitement [53]



II.5.1.2. Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton

Les avantages et les inconvénients du système Fenton sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Avantages et inconvénients du système Fenton

Avantages	Inconvénients
-Décoloration rapide de la solution -Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement. -Les produits finaux n'introduisent pas de pollution supplémentaire. -Efficacité élevée	-Régénération du catalyseur limitée -Technique très limitée par la gamme de pH -Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $(\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet)$ d'où son ajout continu en cours de traitement). -Production des boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$. -Consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$ Par des réactions parasites.

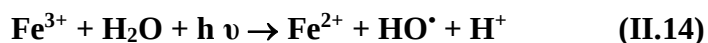
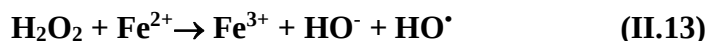
En raison de ces limitations, de nombreuses recherches récentes se sont orientées vers le couplage du procédé Fenton avec d'autres technologies, notamment l'électrochimie (procédé électro-Fenton) et la photochimie (procédé photo-Fenton). Ces associations visent à améliorer la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et à optimiser ainsi l'efficacité globale du traitement des polluants organiques en milieu aqueux.

II.5.2. Le procédé de photo-Fenton

II.5.2.1. Mécanismes mis en jeu

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, appelé procédé photo-Fenton ou photocatalyse homogène, a fait l'objet de nombreuses études récentes afin d'améliorer l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique, notamment les colorants textiles. Ce procédé est également largement appliqué dans le traitement des eaux usées. Le photo-Fenton est souvent privilégié parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), en raison de son rendement élevé et de ses coûts relativement faibles, notamment grâce à l'utilisation efficace de la lumière solaire comme source de photons [54].

Ces procédés reposent sur la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), utilisé comme agent oxydant, et les ions ferreux (Fe^{2+}) jouant le rôle de catalyseur, en présence d'une irradiation UV/visible. Cette irradiation contribue à augmenter significativement la production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à travers plusieurs mécanismes, notamment l'accélération de la réaction de Fenton, la réduction des ions ferriques (Fe^{3+}) en Fe^{2+} , ce qui limite leur précipitation sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ainsi que la photolyse du peroxyde d'hydrogène.



L'efficacité du procédé photo-Fenton est fortement influencée par plusieurs paramètres, notamment les concentrations en ions ferreux (Fe^{2+}) et en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ainsi que l'intensité de l'irradiation lumineuse. En effet, une augmentation des concentrations de ces réactifs favorise la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), ce qui conduit à une amélioration notable de la dégradation des colorants en solution aqueuse [55].

II.5.2.2. Avantages et inconvénients de procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton constitue une amélioration du procédé de Fenton classique, reposant sur l'irradiation lumineuse afin d'augmenter la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), espèces hautement oxydantes responsables de la dégradation des polluants organiques. Cette technique présente plusieurs avantages en termes d'efficacité et de performance, tout en comportant certaines limites, notamment liées aux conditions opératoires et à la consommation

énergétique [56]. Le tableau suivant résume les principaux avantages et inconvénients de ce procédé.

Tableau II.4 : Avantages et inconvénients du procédé photo-Fenton [57]

Avantages	Inconvénients
Production supplémentaire de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) grâce à la réduction photochimique du Fe^{3+}	Nécessité d'un apport énergétique externe (rayonnement UV)
Régénération in situ des ions ferreux (Fe^{2+}), assurant la continuité de la réaction de Fenton	Coût énergétique élevé lié à l'utilisation de lampes UV
Amélioration de l'efficacité oxydative par augmentation des espèces réactives	Dépendance à la source lumineuse (UV ou solaire)
Réduction des réactions parasites (consommation des $\cdot\text{OH}$ par Fe^{2+}) grâce à son rôle catalytique	Rendement variable selon les conditions (intensité lumineuse, pH, etc.)
Diminution ou élimination de la formation de boues ferriques	Nécessité d'un contrôle précis des conditions opératoires
Possibilité d'utilisation de l'énergie solaire (procédé plus écologique)	Moins efficace en absence de rayonnement suffisant

II.6. Conclusion

Les procédés de Fenton et photo-Fenton sont des méthodes performantes pour l'élimination des polluants organiques. Le procédé photo-Fenton améliore le Fenton classique grâce à l'irradiation lumineuse, augmentant la production de radicaux oxydants. Malgré certaines limites, ces procédés restent prometteurs pour le traitement des eaux usées.

Chapitre III: Matériels et techniques d'analyse

III.1. Introduction

Ce chapitre présente le matériel utilisé ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour étudier la dégradation du colorant noir ériochrome T. L'objectif est de décrire de manière précise les conditions de préparation des solutions, les étapes de mise en œuvre du procédé Fenton et celles du procédé photo-Fenton solaire, afin d'assurer une bonne reproductibilité des expériences. Les différentes techniques employées, notamment l'agitation magnétique, l'ajustement du pH et le suivi spectrophotométrique, y sont détaillées. L'ensemble de ces éléments constitue la base nécessaire pour comparer efficacement l'efficacité des deux procédés d'oxydation avancée.

III.2. Produits chimique

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique, les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés

Réactifs	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mole)	Propriétés et marques
Noire Eriochrome T	$C_{20}H_{12}N_3Na.O_7S$	461,38 g/mol	Sigma-Aldrich Merck
Eau oxygénée	H_2O_2	34,01	Biochem 30% ; d = 1,13
Sulfate de fer (II)	$FeSO_4.7H_2O$	278,02	Biochem
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,078	Biochem
Méthanol	CH_3OH	32	Riedel-de haen 99.7%
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	40	Specio lab

III.3. Le colorant étudié : Noir Eriochrome T

C'est un indicateur coloré utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté de l'eau.

Dans sa forme protonée, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques. Les mesures seront conduites à une longueur d'onde de 559 nm qui correspond à l'absorbance maximale d'une solution du NET à $\text{pH} < 3$ [58].

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du colorant NET [57]

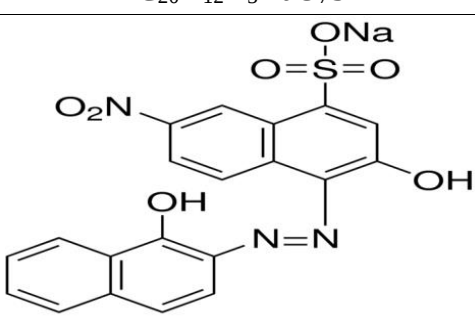
Nom	Noir Eriochrome T
Formule brut	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$
Formule développé	
Masse molaire (g/mol)	461,38
Solubilité dans l'eau (g/L)	Partiellement soluble dans l'eau froide.
Apparence	Poudre noire
Acidité (pka)	6,2 / 11,55
λ_{max} (nm)	529



Figure III.1: La couleur du NET aux différents milieux (acide, neutre, basique).

III.4. Préparation des solutions

Le colorant utilisé dans le cadre de notre étude est le NET, fourni sous forme de poudre.

III.4.1. Solution de noir Eriochrome T

La solution mère a été préparée à une concentration de 1 g L^{-1} , en dissolvant la quantité correspondante de colorant dans un litre d'eau distillée, sous agitation afin d'assurer une dissolution complète. Des solutions filles ont ensuite été régulièrement préparées à partir de cette solution mère, en fonction des besoins des différents essais expérimentaux, ainsi que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

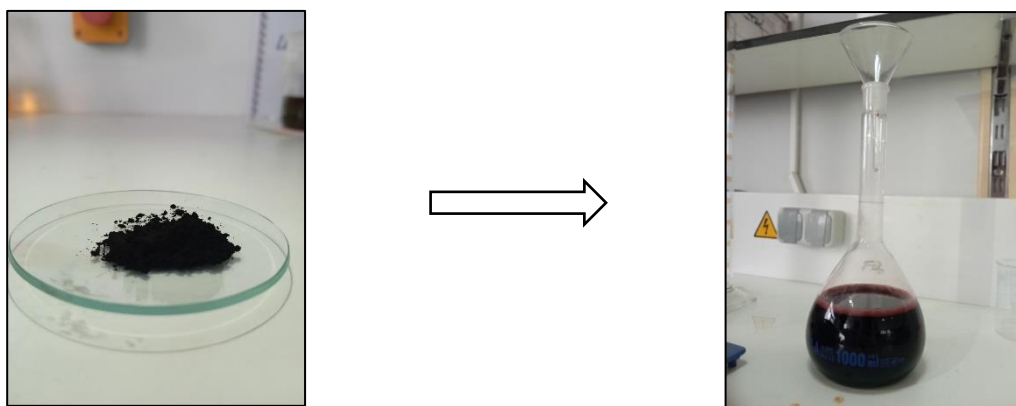


Figure III.2 : Préparation de la solution du Noir Eriochrome

III.4.2. Solution de Sulfate de fer II

C'est le catalyseur utilisé pour l'oxydation du colorant par la réaction fenton. Les solutions de Fe(II) ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration 10^{-2} M , obtenue par dissolution d'une masse précisément déterminée (2,78g) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau distillée.

III.4.3. Solution de H_2O_2

L'oxydant utilisé au cours de notre étude est le peroxyde d'hydrogène sous forme liquide concentré avec un pourcentage volumique de 30%. Des volumes précis ont été prélevés à partir de la solution mère de H_2O_2 .

III.4.4. Solution de l'acide sulfurique

Afin d'ajuster le pH à une valeur bien déterminée, une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) a été préparée à une concentration de 1 M.

III.5. Dispositif expérimentale

III.5.1. Montage de Fenton

La dégradation du colorant par le système (H_2O_2 / Fe^{+2}) est réalisée dans un bécher contenant la solution du colorant isolé à la lumière posée sur un agitateur.



Figure III.3: Dispositif expérimental de Fenton

III.5.2. Montage de photo Fenton solaire

La dégradation du colorant par le système (Fe^{+2} / H_2O_2 / UV solaire) est réalisée dans un bécher contenant la solution du colorant exposée à des radiations solaire (lumière du jour).

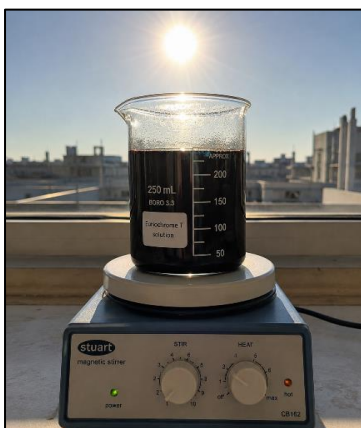


Figure III.4 : Dispositif expérimental photo-Fenton

III.6. Protocole expérimental

III.6.1. Protocole expérimental de la photolyse

Pour étudier la photolyse solaire, une solution aqueuse de noir ériochrome T est placée dans un bécher et exposée directement au rayonnement solaire. Le bécher est maintenu sous agitation afin d'assurer une bonne homogénéisation pendant toute la durée de l'expérimentation. À intervalles réguliers, de petits prélèvements sont effectués et analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de suivre l'évolution de l'absorbance du colorant. L'objectif est d'évaluer l'effet du rayonnement solaire sur la dégradation du noir ériochrome T et de déterminer si l'irradiation seule permet une diminution mesurable de sa concentration au cours du temps.

III.6.2. Protocole expérimental de Fenton et photo-Fenton solaire

Le traitement du colorant NET par le procédé de Fenton homogène se déroule selon quelques étapes simples. On commence par préparer 200 mL d'une solution aqueuse contenant le colorant à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, puis on ajuste son pH au pH optimal en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Ensuite, on introduit une quantité précise de sulfate de fer(II) et on place le mélange sur un agitateur magnétique pour bien homogénéiser la solution. L'oxydation démarre réellement lorsque l'on ajoute le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). À partir de ce moment, on effectue des prélèvements réguliers afin de suivre la dégradation du colorant au cours du temps. Ces échantillons sont analysés directement par spectrophotométrie UV-Visible, ce qui permet de mesurer l'évolution de la concentration en colorant.

Pour le procédé photo-Fenton solaire, on suit exactement les mêmes étapes. La seule différence est que le système est exposé au rayonnement solaire, ce qui renforce l'activation du fer et améliore l'efficacité de la dégradation.

III.7. Technique d'analyse et appareils utilisés

III.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude permet la mesure directe des densités optiques. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible de type RAYLEIGH 2601. Les longueurs d'onde maximales ont été déterminées par balayage automatique. Des cuves à trajet optique de 1 cm ont été utilisées pour les mesures. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par interpolation à partir de la courbe d'étalonnage.



Figure III.5: Le Spectrophotomètre RAYLEIGH 2601

III.7.2. Appareils utilisés

➤ **Balance analytique**

La balance analytique de marque OHAUS a été utilisée pour effectuer les pesées avec une haute précision. Elle permet une mesure au milligramme près ($\pm 0,1$ mg), ce qui est essentiel pour la préparation des solutions et le dosage précis des réactifs. L'appareil est muni d'un écran digital facilitant la lecture des résultats, d'un système de tare automatique, ainsi que d'une chambre de pesée fermée pour éviter toute influence des courants d'air. Avant chaque utilisation, la balance a été calibrée afin d'assurer la fiabilité des mesures.

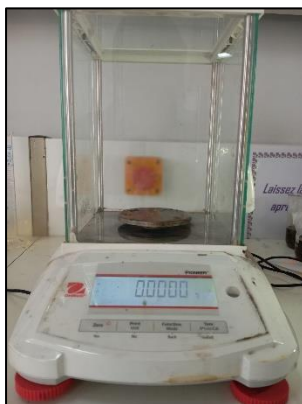


Figure III.6: Une balance analytique de la marque OHAUS

➤ **pH mètre**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur de type HANNA HI 5221. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à l'aide de solutions tampons commerciales de pH = 4 et pH = 7 afin d'assurer la précision des mesures. Le pH des milieux acides a été ajusté à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les mesures ont été réalisées à température ambiante (20-25°C), en veillant à bien rincer l'électrode entre chaque échantillon afin d'éviter toute contamination croisée.

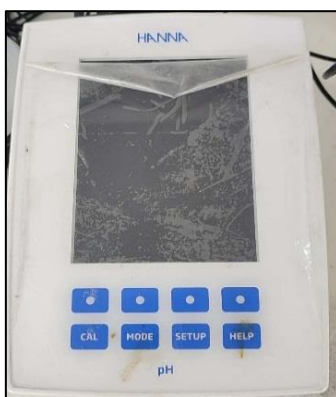


Figure III.7: pH mètre de la marque HANNA

➤ **Agitateur magnétique**

L'agitateur magnétique de marque Stuart a été utilisé pour assurer l'homogénéisation des solutions au cours des différentes étapes expérimentales. Il est équipé d'une plaque chauffante permettant de contrôler la température lorsque cela est nécessaire. L'agitation est obtenue par l'action d'un barreau magnétique placé dans la solution, assurant un mélange efficace et continu. La vitesse d'agitation est réglable manuellement, ce qui permet d'adapter l'intensité du mélange en fonction des besoins expérimentaux.



Figure III.8: Agitateur magnétique de la marque STUART

III.8. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a décrit le matériel utilisé et les différentes étapes des protocoles expérimentaux appliqués pour étudier la dégradation du noir ériochrome T par les procédés Fenton et photo-Fenton solaire. Ces méthodes ont permis de mettre en place des conditions de travail claires et reproductibles afin de comparer l'efficacité de l'oxydation chimique classique avec celle renforcée par l'irradiation solaire.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation du Noir Eriochrome T par les procédés Fenton et photo-Fenton solaire. L'objectif est d'évaluer l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que le pH, les concentrations en Fe^{2+} et H_2O_2 , la concentration initiale du colorant ainsi que l'effet de certains anions. L'analyse de ces paramètres permet d'identifier les conditions favorables à la formation des radicaux hydroxyles et d'optimiser l'efficacité des deux procédés.

IV.2. Obtention des spectres d'absorption NET

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'adsorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 400 et 800 nm, désignée par l'UV-Visible. La détermination de l'absorbance des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine visible, en se basant sur la loi de Beer- Lambert. La longueur d'onde du maximum d'adsorption est 529 nm. Le balayage se fait avec des solutions de concentration diluée (50 ppm).

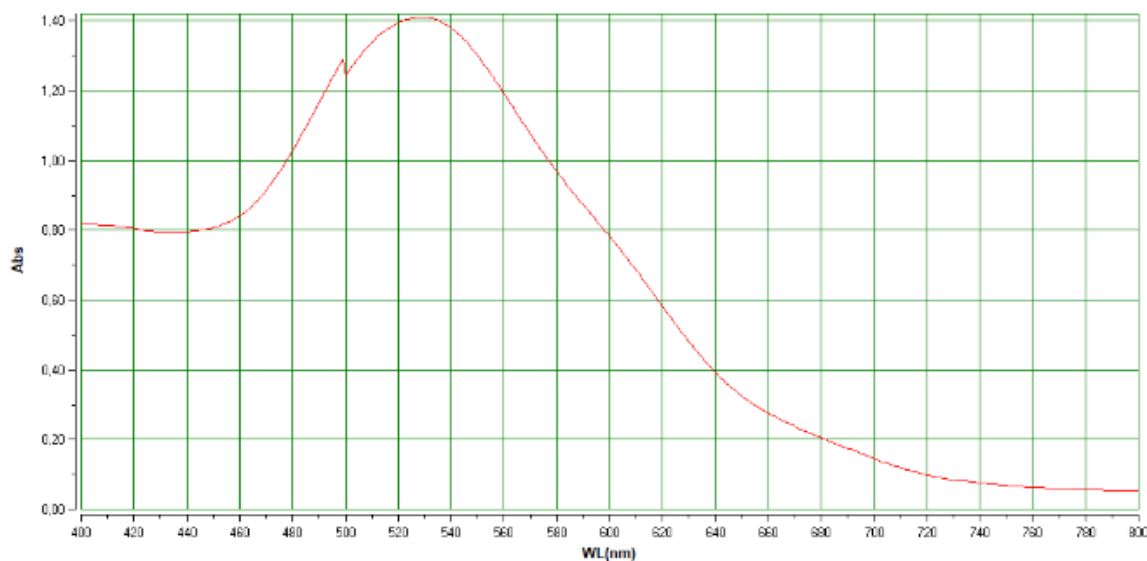


Figure IV.1 : Spectre du Noir Eriochrome T

IV.3. Traçage de la courbe d'étalonnage de NET

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a préparé des solutions étalons dont les concentrations sont : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 50 ppm. Les solutions étalons ont été préparées à partir de la solution mère de NET à 100 ppm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à 559 nm respectivement. Les résultats de mesures d'absorbances ont tracé sous forme de courbe d'étalonnage $A = f(C)$. La courbe d'étalonnage est présentée dans la figure (IV.2).

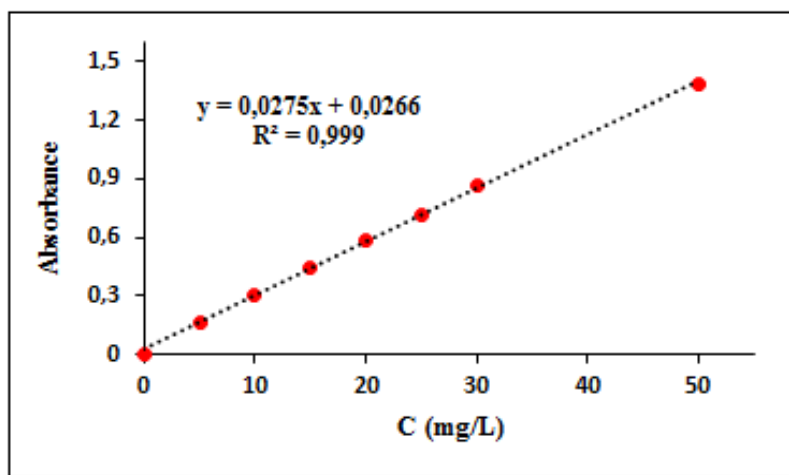


Figure IV.2 : Droite d'étalonnage du NET



Figure IV.3 : Gamme d'étalonnage du NET préparée à différentes concentrations

IV.4. Etude de la dégradation du colorant NET par le procédé de Fenton

IV.4.1. Influence du temps de contact

Dans cette expérience, nous avons étudié comment le temps de contact influence la dégradation du Noir Eriochrome T (NET) par le procédé Fenton. Pour cela, nous avons préparé des solutions synthétiques à 100 mg/L en NET. Le pH a été ajusté à 3, puis nous avons ajouté 4 mg/L de Fe^{2+} ainsi que 10^{-2} M de H_2O_2 pour initier la réaction.

Les mélanges ont été soumis à une agitation continue pendant 4 heures. À différents temps de réaction, des échantillons ont été prélevés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de suivre l'évolution de la concentration en colorant. Les résultats correspondants sont illustrés dans la figure IV.4.

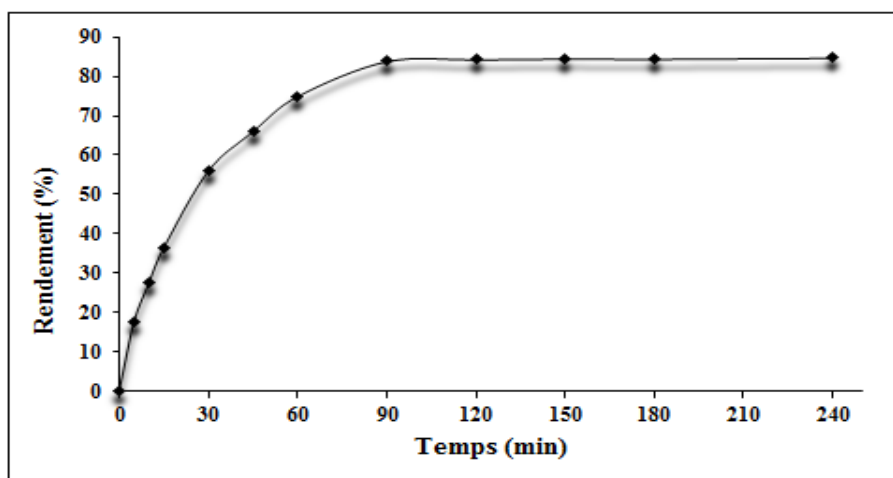


Figure IV.4 : Effet du temps de contact sur l'élimination du NET
 $[\text{NET}] = 25 \text{ PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$.

En examinant la figure IV.4, nous remarquons que l'élimination du NET passe par deux étapes :

- Une étape très rapide (rendements d'élimination de 83,55 %) dès les 90 minutes.
- Une étape très lente (jusqu'à 4 h de contact) avec un rendement d'élimination de 84,76%.

Nos résultats sont conformes avec ceux de **Bensalah** [55] qui a étudié la dégradation de méthyle orange en eau distillée par la réaction fenton. Il a aussi abouti que la vitesse de

réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2 par rapport à la concentration en composé organique.

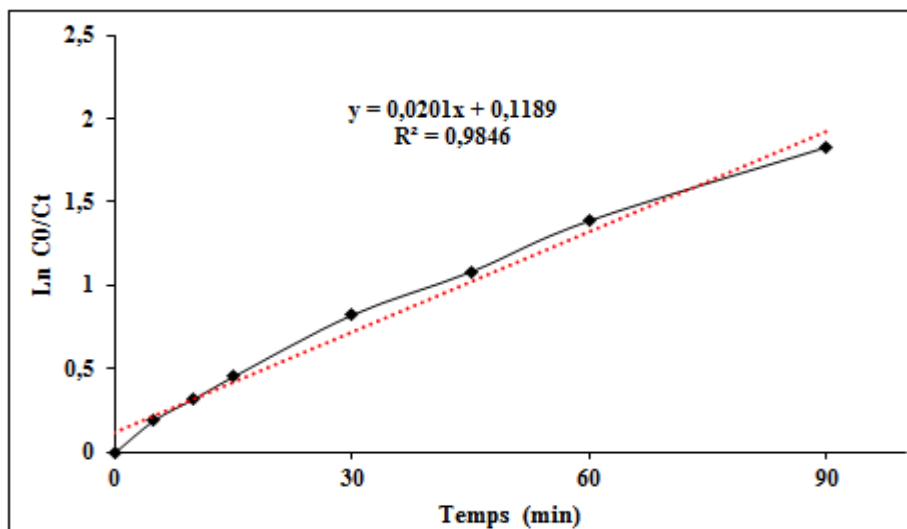


Figure IV.5: Cinétique de décoloration du NET traité par la réaction fenton

D'après la droite de la cinétique, le coefficient expérimental de vitesse de la cinétique $k_{app} = 0,022 \text{ min}^{-1}$.

IV.4.2. Dégradation de NET en présence et absence des réactifs de Fenton

Nous avons réalisé des expériences en absence et en présence des réactifs de Fenton. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.6

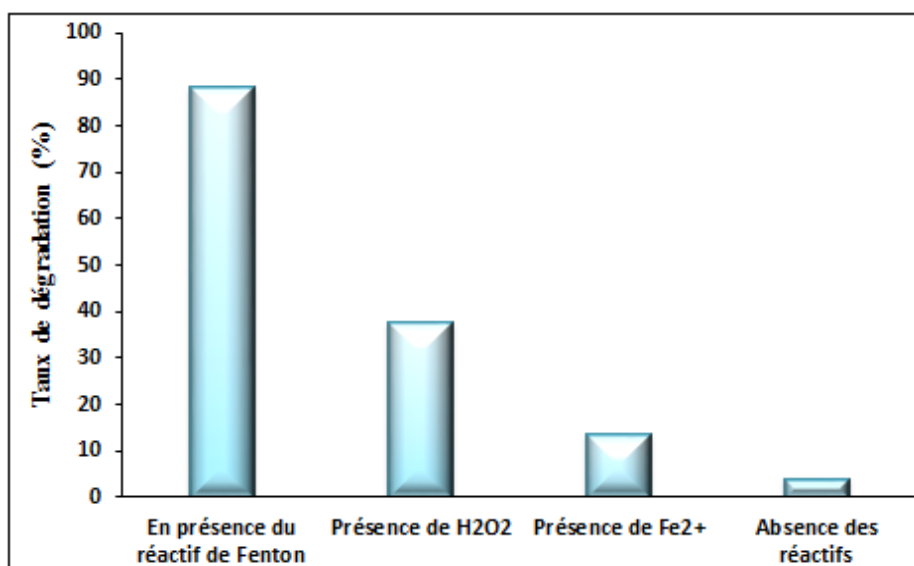


Figure IV.6 : Influence des réactifs du procédé Fenton (présence/absence) sur la dégradation du NET

L'histogramme montre clairement que la dégradation du NET dépend fortement de la présence des réactifs du procédé Fenton. Lorsque Fe^{2+} et H_2O_2 sont utilisés ensemble, le taux de dégradation atteint 88.11 %, ce qui confirme l'efficacité du procédé grâce à la production intense de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), considérés comme l'un des oxydants les plus puissants dans les procédés d'oxydation avancée [56].

En comparaison, l'utilisation du H_2O_2 seul ne permet qu'une dégradation partielle (37.52 %), car le peroxyde ne génère que très peu de radicaux sans la catalyse du fer. Ce comportement est cohérent avec les études montrant que l'auto-décomposition du H_2O_2 reste limitée en absence d'un métal de transition [57].

L'ajout de Fe^{2+} seul ne conduit qu'à une faible dégradation (13.45 %), puisqu'il ne peut pas oxyder efficacement les molécules organiques sans la présence de H_2O_2 . Plusieurs travaux confirment que le fer seul n'a qu'un rôle très limité dans la dégradation des colorants [58].

Enfin, en absence totale des réactifs, la dégradation reste très faible, ce qui montre que le NET est peu sensible aux mécanismes naturels et nécessite un procédé avancé tel que Fenton pour être éliminé.

IV.4.3. L'influence de la concentration initiale du colorant [NET]

Pour étudier la cinétique de dégradation du NET en fonction de la concentration initiale de ce dernier, nous avons choisi les concentrations initiales en colorants de 25 à 100 mg. L^{-1} . La figure IV.7 représente les courbes de dégradation du NET avec le temps. Ces résultats indiquent que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. La concentration du colorant est un paramètre très important dans cinétique de dégradation de ce dernier.

D'après ces résultats, on peut dire que la valeur optimale de ce traitement est de 99,21% pour une concentration du NET qui est égale à 25 PPM. C'est évident, dans ce cas-là avec des grosses molécules du colorant, d'une quantité importante et d'une teneur précise des radicaux. OH provenant de la photolyse de H_2O_2 , de l'eau ou de la réaction de Fenton [59].

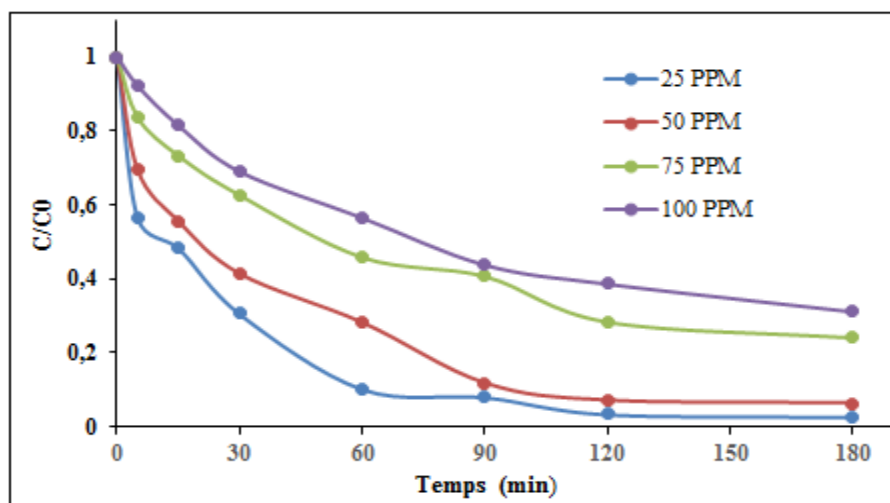


Figure IV.7 : Effet du Concentration initial de NET

$[H_2O_2] = 10^{-2} M$, $[Fe^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $pH=3$.

IV.4.4. Influence du pH

Nous avons suivi les rendements d'abattement du NET par l'oxydation fenton dans une solution synthétique d'eau distillée à pH varié dans le but d'apercevoir l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du procédé utilisé. Les essais expérimentaux ont été effectués dans des béchers de 250ml d'eau distillée pour une concentration en colorant de 100 mg/l, une dose du peroxyde d'hydrogène de $10^{-2} M$ et une teneur en fer de 4 mg/l. Les valeurs du pH sont comprises entre 2 et 4. La figure IV.8 présente les résultats acquis au cours de ces essais.

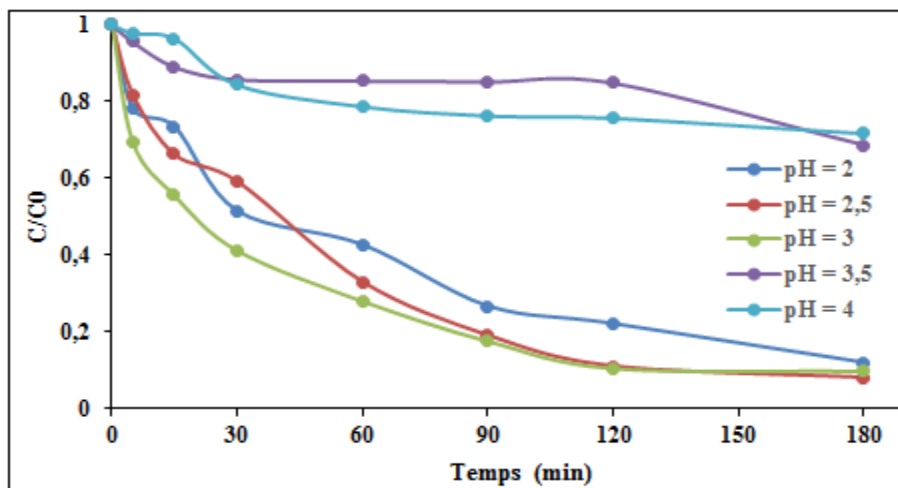


Figure IV.8 : Influence du PH sur la décoloration du NET par le procédé Fenton

$[NET]=25 \text{ PPM}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} M$, $[Fe^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$

L'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps et pour différents pH met clairement en évidence l'influence déterminante de l'acidité sur l'efficacité du procédé Fenton. Les résultats montrent que la dégradation du Noir Eriochrome T est nettement plus rapide et plus complète lorsque le pH est compris entre 2,5 et 3, avec un comportement optimal observé à pH = 3, où la concentration résiduelle décroît jusqu'à $C/C_0 = 0,10$ après 180 minutes de réaction. À ce pH, la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ est maximisée, favorisant une oxydation rapide du colorant [60]. À pH = 2, bien que la réaction reste efficace, une légère diminution de performance est observée, probablement en raison de la formation de complexes $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ moins réactifs ou d'une stabilité accrue du peroxyde. Lorsque le pH augmente au-delà de 3,5, l'efficacité diminue fortement, comme le montrent les valeurs de C/C_0 qui restent supérieures à 0,68 pour pH = 3,5 et 0,71 pour pH = 4 après 180 min. Cela s'explique par la précipitation progressive du fer sous forme d'hydroxydes, réduisant sa disponibilité pour catalyser la réaction de Fenton [61]. Ainsi, ces résultats confirment que le procédé Fenton fonctionne de manière optimale en milieu acide, avec une fenêtre d'efficacité maximale centrée autour de pH = 3.

IV.4.5. Influence de la concentration du catalyseur Fe^{+2}

Les données de la littérature indiquent clairement que la concentration en catalyseur constitue un paramètre déterminant dans l'efficacité du procédé Fenton appliqué à l'élimination des colorants en milieu aqueux. Pour évaluer cet effet, nous avons réalisé une série d'essais sur des solutions synthétiques en NET à une concentration initiale de 100 mg/L. Le milieu réactionnel a ensuite été enrichi en H_2O_2 (10^{-2} M), tandis que la teneur en fer ferreux a été progressivement augmentée de 1 à 5 mg/L. Le pH a été ajusté à 3, valeur généralement reconnue comme optimale pour ce type de traitement. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés dans la Figure IV. 9 permettant d'illustrer l'influence directe de la concentration en catalyseur sur la performance du procédé.

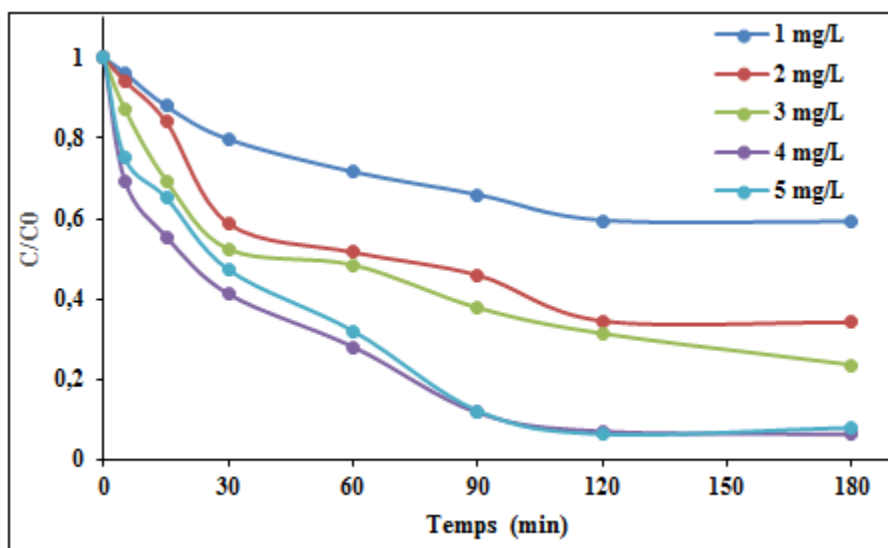


Figure IV.9 : Influence de la concentration de $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ sur la décoloration du NET par le procédé Fenton $[\text{NET}] = 25\text{PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{ M}$, $\text{pH} = 3$.

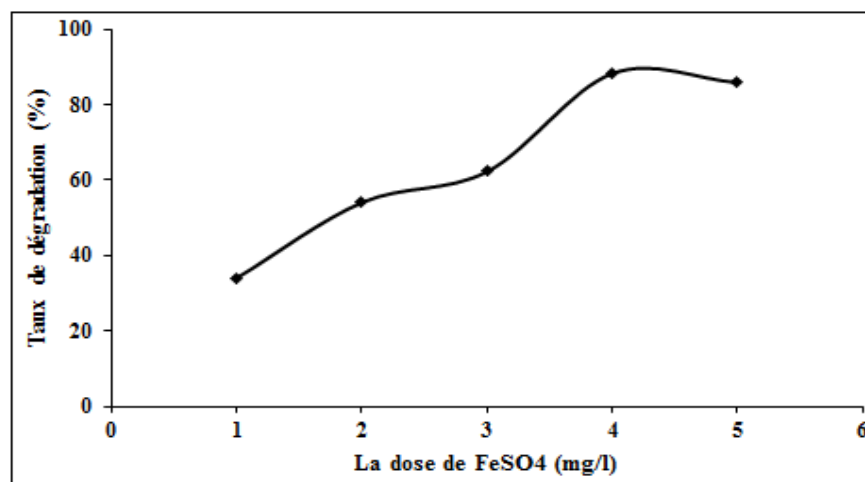
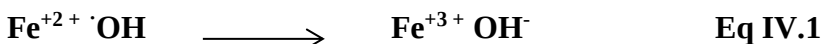


Figure IV.10 : Taux de dégradation en fonction de la dose des ions ferreux

D'après figure IV.10, on constate que la décoloration du colorant augmente avec l'augmentation de la dose en ions Fe^{2+} de 1 jusqu'à 4 mg/l. L'augmentation de processus de décoloration est proportionnelle à l'augmentation de la dose de Fe^{+2} due à la production de plus de radicaux par la réaction de fenton [62].

Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur Fe^{2+} agit négativement sur la décoloration du colorant. En effet, pour une dose élevée d'ion Fe^{+2} (5 mg/l), le taux de la décoloration est diminué. Cette décroissance est expliquée par la réaction parasite entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et

Fe^{2+} . Dans cette réaction l'excès d'ions Fe^{2+} dans la solution entre en concurrence avec le colorant pour consommer les radicaux générés durant la réaction de Fenton [63].



D'autre part, une forte concentration de Fe^{2+} favorise la formation des complexes aqueux moins réactifs tel que : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ [64].

D'après ces résultats, la valeur 4 mg/l est considérée comme une concentration optimale de Fe^{+2} .

IV.4.6. L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Dans cette étude nous avons réalisé une série d'expérience à différentes concentrations de H_2O_2 ; ($5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} ; $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-3} ;) à $\text{pH} = 3$ et aux doses d'ion Fe^{+2} et du colorant maintenu constantes égales aux 4 mg/l et 100 ppm respectivement. Les résultats des expériences obtenus sont établis dans les figures IV.11.

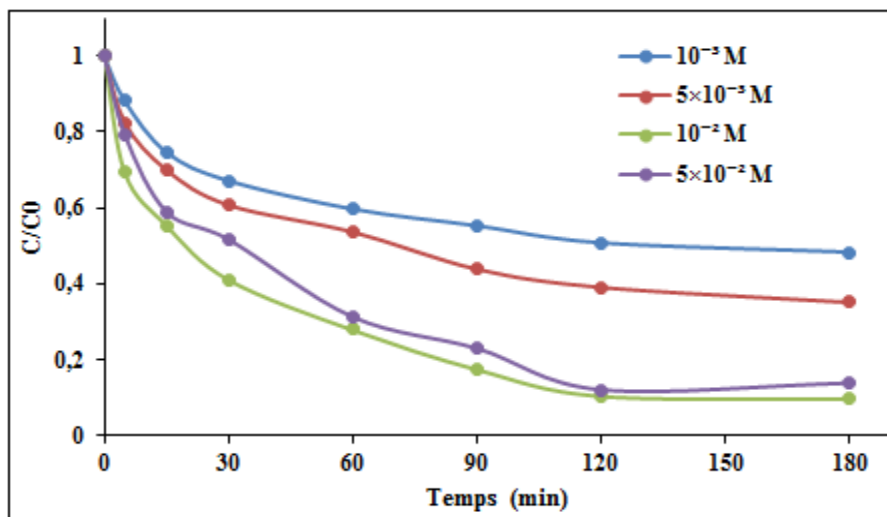


Figure IV.11 : L'influence de la concentration des ions Fe^{+2} sur l'élimination du NET [NET]=25PPM, $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$.

L'analyse de l'évolution du rapport C/C_0 en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène montre que ce paramètre joue un rôle déterminant dans l'efficacité du procédé Fenton appliqué à la dégradation du NET. Pour la concentration la plus faible (10^{-3} M), la diminution de C/C_0 reste modérée, ce qui traduit une production limitée de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. L'augmentation progressive de la concentration en H_2O_2 à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ puis

10^{-2} M améliore nettement la réactivité : dans ce dernier cas, C/C_0 atteint une valeur très faible (0,099 à 180 min), indiquant une dégradation quasi-totale du colorant. Cette amélioration s'explique par la disponibilité accrue du H_2O_2 , indispensable à la réaction de Fenton pour générer les radicaux oxydants.

Toutefois, lorsque la concentration en oxydant atteint 5×10^{-2} M, une diminution de l'efficacité est observée, comme le montre la remontée légère de C/C_0 (0,138 à 180 min). Ce comportement est cohérent avec les mécanismes rapportés dans la littérature : un excès de H_2O_2 agit comme piègeur de radicaux $\cdot OH$, conduisant à la formation d'espèces moins réactives telles que $HO_2\cdot$, ce qui réduit l'efficacité globale du traitement [65]. Ainsi, une concentration optimale en peroxyde existe, permettant de maximiser la production de radicaux tout en évitant leur consommation parasitaire. Les tendances observées confirment donc que 10^{-2} M de H_2O_2 correspond à la zone optimale, offrant un compromis entre efficacité et stabilité du système Fenton [66].

IV.4.7. L'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation du colorant

Dans le but de vérifier l'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation du colorant, nous avons réalisé des expériences à différentes vitesses d'agitation. Nous avons fixé la concentration du colorant égale à 100 ppm à pH = 3.

Les résultats des expériences obtenus sont représentés dans la figure IV.12

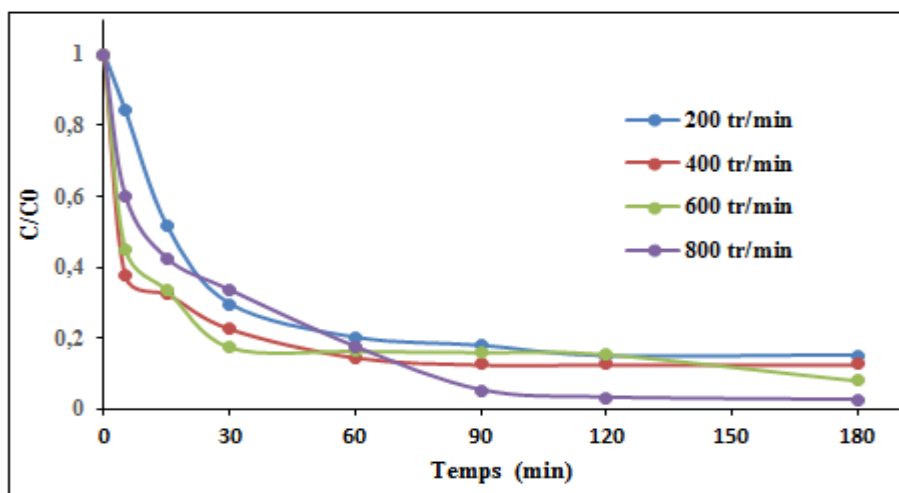


Figure IV.12 : Influence de la vitesse d'agitation sur la décoloration du NET par le procédé Fenton [NET]=25PPM, $[H_2O_2] = 10^{-2}M$, $[Fe^{+2}] = 4$ mg/l, pH=3.

Les résultats montrent que l'agitation influence fortement l'efficacité du procédé Fenton. À faible vitesse ($200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$), la dégradation est limitée en raison d'une dispersion insuffisante des réactifs. Une amélioration notable apparaît à $400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ grâce à une meilleure homogénéisation du milieu. L'efficacité maximale est obtenue à $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, où la production et l'utilisation des radicaux $\cdot\text{OH}$ sont optimales. En revanche, au-delà, notamment à $800 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, l'agitation excessive entraîne une turbulence qui favorise la recombinaison des radicaux et la décomposition du H_2O_2 , réduisant ainsi l'efficacité du traitement. Ainsi, une vitesse intermédiaire, autour de $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, représente la condition optimale pour la dégradation du colorant par Fenton [67].

IV.4.8. L'influence de la présence des sels

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet des ions inorganiques sur la dégradation de colorant (NET).

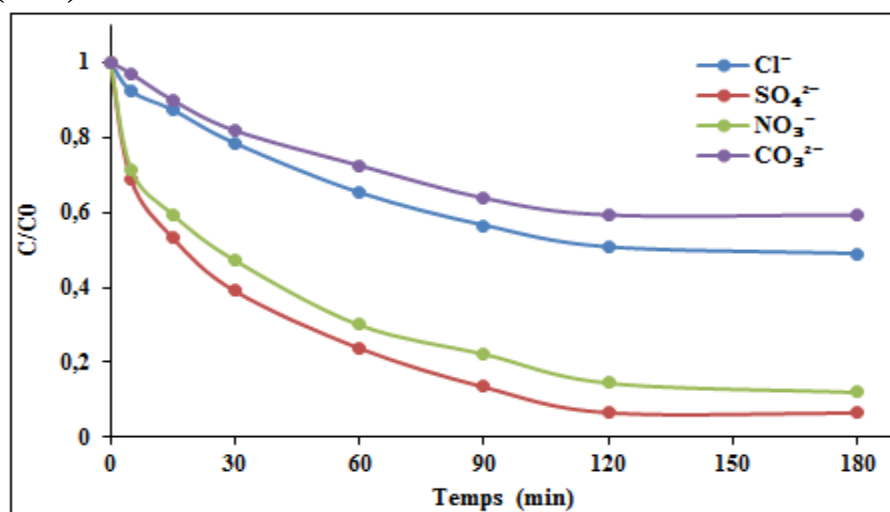


Figure IV.13 : Influence de la présence des sels sur la décoloration du NET par le procédé Fenton $[\text{NET}] = 25 \text{ PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.

L'étude de l'influence des anions inorganiques sur la dégradation du NET par le procédé Fenton met en évidence une forte dépendance de la cinétique réactionnelle à la nature des ions présents. Les résultats montrent que les sulfates (SO_4^{2-}) améliorent nettement l'efficacité du procédé, avec une diminution rapide de C/C_0 jusqu'à environ 0,07 à 180 min. Cet effet peut être attribué à la formation de complexes $\text{Fe}-\text{SO}_4$ qui favorisent le cycle $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et optimisent la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), responsables de l'oxydation du polluant.

Les nitrates (NO_3^-) présentent également un effet légèrement promoteur, bien que moins prononcé, avec une réduction progressive de C/C_0 (0,12 à 180 min). Les nitrates peuvent intervenir dans des voies secondaires générant des espèces réactives de l'azote sous certaines conditions, contribuant faiblement à l'oxydation du colorant [68].

À l'inverse, les chlorures (Cl^-) exercent un effet inhibiteur notable. La diminution de C/C_0 est ralentie en raison de la consommation des radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ par les ions chlorure, conduisant à la formation d'espèces chlorées moins réactives ($\text{Cl}^{\bullet}$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$). Ces espèces possèdent un pouvoir oxydant inférieur, ce qui réduit l'efficacité globale du procédé Fenton [69]. Enfin, les carbonates (CO_3^{2-}) sont les inhibiteurs les plus importants, maintenant des valeurs élevées de C/C_0 (0,59 à 180 min). Leur forte réactivité avec $^{\bullet}\text{OH}$ entraîne la formation du radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), beaucoup plus sélectif et moins réactif, ce qui diminue fortement la vitesse de minéralisation du NET [70].

Ainsi, l'efficacité globale suit l'ordre : $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$, confirmant que certains anions peuvent activer le procédé Fenton tandis que d'autres agissent comme piègeurs de radicaux.

IV.5. Etude de la dégradation du colorant NET par le procédé de photo Fenton solaire

IV.5.1. Effet des rayons solaire sur la cinétique de dégradation du NET

Une étude préliminaire a été réalisée afin d'examiner la possibilité d'une dégradation du NET sous l'effet d'une irradiation lumineuse directe, en l'absence du réactif de Fenton. À cet effet, une solution du colorant, préparée à une concentration de 50ppm, a été exposée à une radiation solaire afin d'évaluer son comportement photochimique sans catalyse.

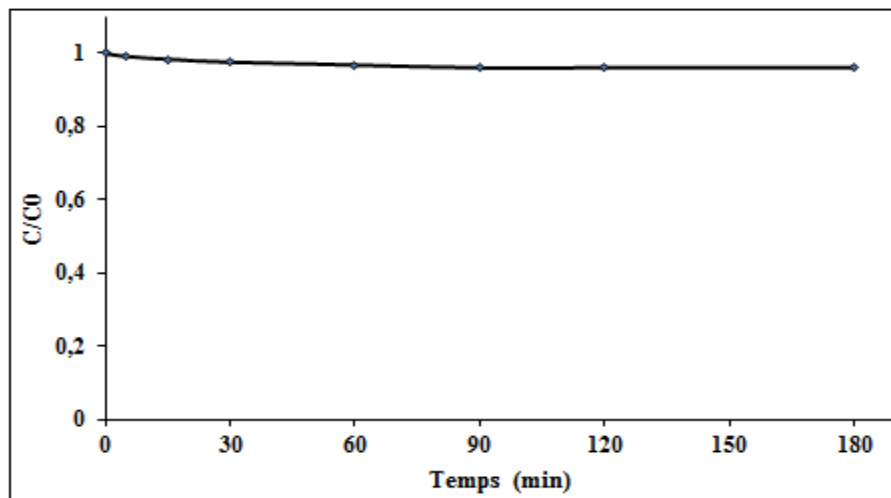


Figure IV.14 : Effet de la présence de la lumière UV sur la dégradation du NET

Les résultats obtenus (figure IV.14) montrent que la décoloration du NET sous l'effet d'une radiation solaire se produit, mais de façon très lente. Après 180 minutes d'irradiation, une diminution d'environ 2 à 3 % du rapport C/C_0 est observée, témoignant d'une photolyse directe faible du colorant. Ainsi, la contribution de la lumière solaire à la dégradation du NET demeure très limitée, ce qui confirme que le rayonnement seul n'est pas suffisant pour induire une décoloration significative du composé ; comme rapporté dans la littérature pour des colorants organiques similaires soumis à photolyse directe [71].

IV.5.2. L'influence de la concentration initiale du colorant [NET]

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale du NET sur son comportement en présence du procédé photo-Fenton. Pour cela, différentes concentrations du colorant (25, 50, 75 et 100 ppm) ont été soumises aux mêmes conditions expérimentales.

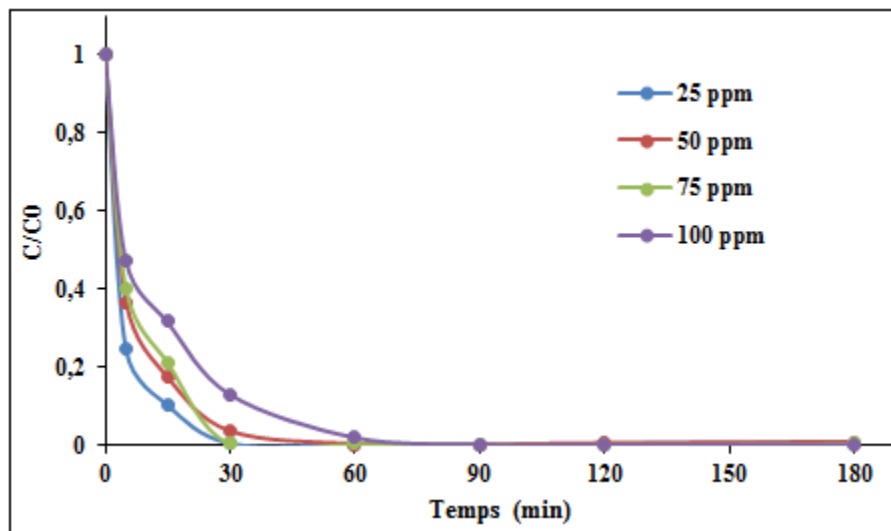


Figure IV.15 : Influence du Concentration initial de NET par photo fenton
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 4 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$

Les résultats obtenus montrent que le procédé photo-Fenton assure une dégradation très rapide et très efficace du NET, quelle que soit la concentration initiale. Dès les premières minutes de réaction, une chute marquée du rapport C/C_0 est observée, en raison de la forte production de radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) sous l'effet de l'irradiation solaire.

Pour les concentrations les plus faibles (25 et 50 ppm), plus de 95 % du colorant est éliminé en moins de 30 minutes, confirmant une cinétique très rapide. À plus haute concentration (75 et 100 ppm), la dégradation reste efficace, mais la cinétique initiale est légèrement ralentie en raison de la compétition accrue pour les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, dans tous les cas, le NET est presque entièrement éliminé avant 60 minutes.

Ces observations confirment l'efficacité élevée du photo-Fenton, attribuée à la régénération continue de Fe^{2+} sous irradiation solaire, permettant une production soutenue de radicaux oxydants. Les résultats obtenus s'accordent avec les travaux précédents montrant la performance du photo-Fenton pour la dégradation des colorants organiques [72].

IV.5.3. Influence du pH

Le pH de la solution constitue un paramètre essentiel dans la photodégradation du colorant. Pour évaluer son influence, nous avons suivi la dégradation du NET à différents pH. La figure IV.16 illustre l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du procédé de photodégradation.

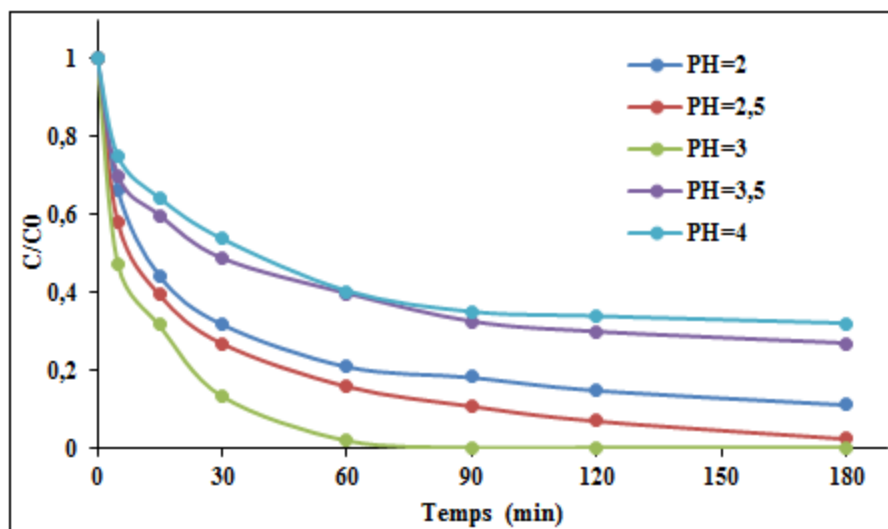


Figure IV.16 : Influence du PH sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton
[NET]=25PPM, [H₂O₂] = 10⁻² M, [Fe⁺²] = 4 mg/l

La figure montre que le pH influence fortement l'efficacité du procédé photo-Fenton dans la photodégradation du NET. La meilleure dégradation est obtenue à pH = 3, où le NET disparaît presque totalement après 60 à 90 min. Cette efficacité élevée s'explique par la production maximale des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), générés par la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 .

À pH plus élevé (3,5 et 4), l'efficacité diminue à cause de la précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxydes de fer, ce qui réduit la production des radicaux hydroxyles. À pH très acide (pH = 2), l'efficacité diminue légèrement malgré un milieu favorable, car l'excès d'ions H^+ peut stabiliser le peroxyde d'hydrogène et réduire la formation des radicaux hydroxyles. De plus, certains radicaux peuvent être consommés par des réactions secondaires [73].

IV.5.4. Influence de la concentration du catalyseur Fe^{+2}

L'effet de la concentration en fer ferreux (Fe^{+2}) sur la dégradation du NET par la réaction fenton a été réalisé sur des solutions synthétiques 100 mg/l en ajoutant une concentration de H_2O_2 à 10^{-2} M à pH ajusté à 3. Les teneurs en fer ferreux sont introduites d'une manière croissante de 1 à 5mg/l. L'ensemble des résultats obtenus sont exposés sur la figure IV.17.

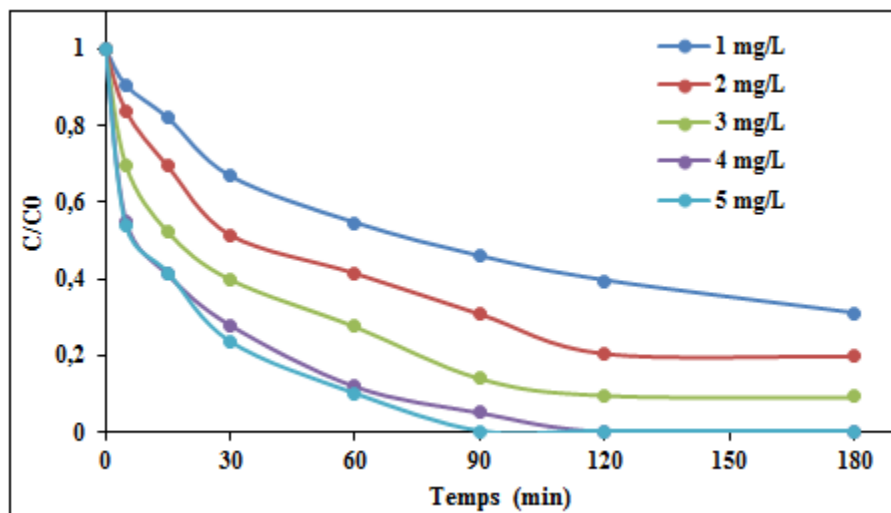


Figure IV.17 : Influence de la concentration de $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton solaire $[\text{NET}] = 25\text{PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ M, $\text{pH} = 3$.

L'augmentation de la concentration en Fe^{2+} améliore nettement l'efficacité du procédé de photo-Fenton solaire pour la dégradation du colorant NET. D'après la figure, la diminution du rapport C/C_0 devient plus rapide lorsque la concentration en Fe^{2+} augmente de 1 à 5 mg/L. À faible concentration (1 mg/L), la dégradation du colorant reste lente et incomplète même après 180 min. En revanche, pour 5 mg/L, une élimination presque totale du NET est obtenue après environ 90 min d'irradiation solaire.

Cette amélioration est due au rôle des ions Fe^{2+} dans la réaction photo-Fenton solaire. Sous l'effet du rayonnement solaire, les ions Fe^{2+} réagissent avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) des espèces très oxydantes capables de dégrader efficacement les molécules du colorant. L'irradiation solaire favorise également la régénération des ions Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} , ce qui augmente continuellement la production des radicaux hydroxyles et accélère la dégradation du NET [74].

IV.5.5. L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

L'influence de la teneur en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du NET par la réaction photo fenton des solutions synthétiques 100 mg/l à un pH ajusté à 3, puis enrichies en ions ferreux à 4 mg/l. Des doses croissantes (de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-2}$ mg/l) de l'eau oxygénée ont été ajoutées aux solutions préparées. L'ensemble des résultats acquis font l'objet la figure IV 18.

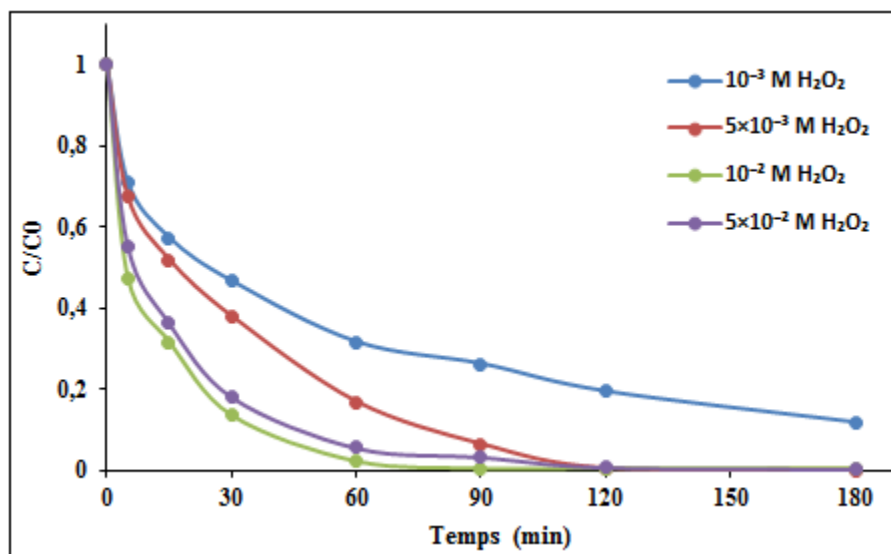


Figure IV.18 : L'influence de la concentration des ions Fe^{+2} sur l'élimination du NET par photo fenton solaire [NET]=25PPM, $[Fe^{+2}] = 4$ mg/l, pH=3.

L'augmentation de la concentration en H_2O_2 améliore nettement la dégradation du colorant NET par le procédé photo-Fenton solaire. Les résultats montrent que la diminution de C/C_0 devient plus rapide lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente de 10^{-3} - 10^{-2} M. La meilleure efficacité est obtenue à 10^{-2} M, où une élimination presque totale du colorant est observée après 90 min d'irradiation solaire. Cette amélioration est due à la production accrue des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), espèces fortement oxydantes responsables de la dégradation du colorant. Cependant, à une concentration plus élevée (5×10^{-2} M), l'efficacité n'augmente plus significativement, en raison de la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès de H_2O_2 . Ainsi, il existe une concentration optimale en H_2O_2 permettant d'obtenir le meilleur rendement du procédé photo-Fenton solaire [75].

IV.5.6. L'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation du colorant

L'influence de l'agitation mécanique a été étudiée à différentes vitesses : 200, 400, 600 et 800 tours/min, en maintenant constantes les autres paramètres ($\text{pH} = 3$, $[\text{NET}] = 100\text{mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{M}$). Les résultats sont présentés dans la figure IV.19.

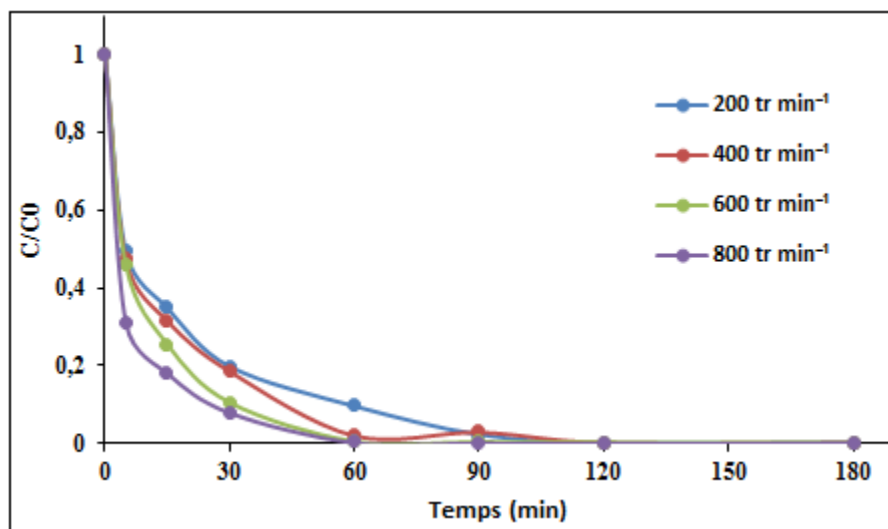


Figure IV.19 : Influence de la vitesse d'agitation sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 25\text{PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 4\text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$.

La figure met en évidence l'influence de la vitesse d'agitation sur la dégradation photocatalytique du NET par le procédé photo-Fenton solaire. Toutes les courbes montrent une diminution progressive du rapport C/C_0 avec le temps, ce qui confirme la dégradation du colorant au cours de la réaction. Cependant, cette diminution devient plus rapide lorsque la vitesse d'agitation augmente.

À 200 tr min^{-1} , la réduction de C/C_0 reste relativement lente, ce qui peut être attribué à un mélange insuffisant du milieu réactionnel. Une faible agitation limite le transfert de matière entre le colorant, le catalyseur et les espèces oxydantes générées durant le procédé photo-Fenton. En augmentant la vitesse à 400 puis 600 tr min^{-1} , la dégradation devient plus importante grâce à une meilleure homogénéisation de la solution et à une dispersion plus efficace des réactifs.

La meilleure efficacité est obtenue à 800 tr min^{-1} , où le rapport C/C_0 atteint presque zéro en un temps plus court. Cette amélioration est liée à l'augmentation du transfert de masse et à une meilleure génération et diffusion des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), responsables de l'oxydation du NET. Une agitation élevée favorise également le contact entre le peroxyde d'hydrogène, les ions ferreux et les molécules du colorant, ce qui accélère la cinétique de dégradation [76].

IV.5.7. L'influence de la présence des sels

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des ions organiques et inorganiques à des concentrations variables. Ce sont par exemple : NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , Na^+ , ... Ainsi dans le but de mieux comprendre l'effet de ces ions sur le processus de dégradation du colorant NET, des tests de photo fenton ont été effectués, sur des solutions contenant des sels pendant une durée de réaction de 180 minutes à $\text{pH} = 3$.

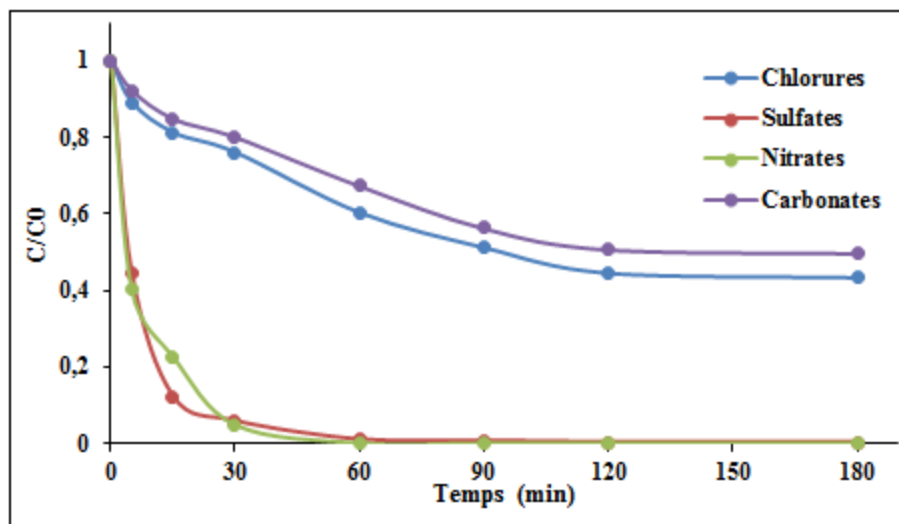


Figure IV.20 : Influence de la présence des sels sur la décoloration du NET par le procédé photo Fenton $[\text{NET}] = 25 \text{ PPM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.

La figure met en évidence l'influence des sels minéraux sur la dégradation du NET par le procédé photo-Fenton. En absence d'ions perturbateurs, le système photo-Fenton produit une grande quantité de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), responsables de l'oxydation rapide du polluant. Cependant, la présence de certains sels peut modifier cette efficacité.

Les résultats montrent que les nitrates et les sulfates ont un effet relativement faible sur la dégradation du NET. Dans les deux cas, la concentration diminue rapidement au cours des premières minutes de traitement jusqu'à atteindre une élimination presque totale après 60 min. Cela indique que ces ions n'interfèrent que légèrement avec les radicaux hydroxyles produits dans le milieu réactionnel [77].

En revanche, les chlorures réduisent nettement l'efficacité du procédé. La diminution du rapport C/C_0 devient plus lente et une fraction importante du NET reste présente même après 180 min de traitement. Cette inhibition est due à la réaction des ions chlorure avec les radicaux hydroxyles, conduisant à la formation d'espèces moins réactives et donc à une baisse du pouvoir oxydant du système [78].

L'effet inhibiteur le plus important est observé en présence des carbonates. La dégradation du NET devient beaucoup plus faible et le rapport C/C_0 reste élevé tout au long de l'expérience. Les ions carbonates agissent comme des pièges à radicaux hydroxyles, ce qui diminue fortement leur disponibilité pour l'oxydation du polluant [79].

IV.6. Comparaison entre les deux procédés Fenton et photo-Fenton

La comparaison entre les procédés Fenton et photo-Fenton, illustrée dans la figure IV.21.

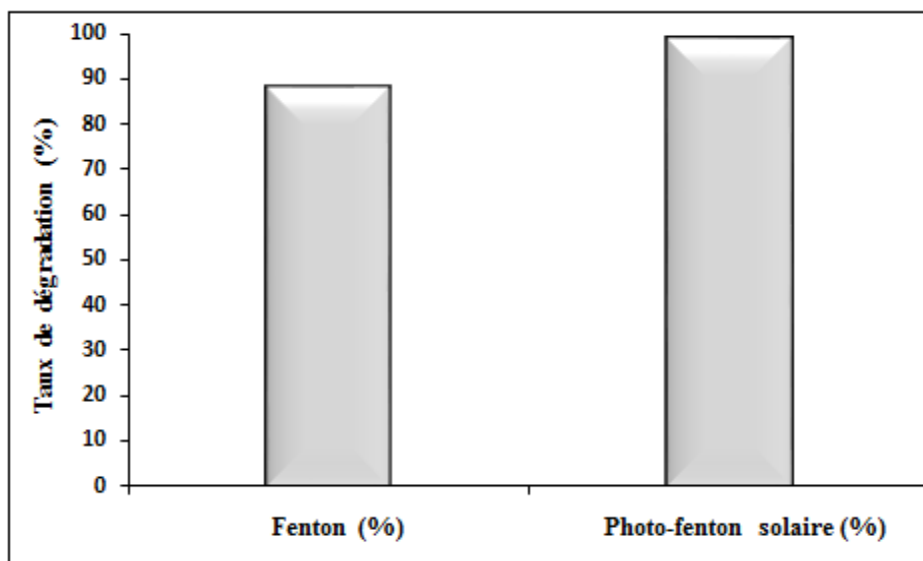


Figure IV.21: Taux de décoloration du NET par les procédés de Fenton et photo-Fenton solaire. ($[\text{NET}] = 25\text{PPM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 4\text{mg/l}$; $\text{PH}=3$)

L'histogramme compare les performances des procédés Fenton et photo-Fenton solaire pour la dégradation du NET en termes de décoloration. Les résultats montrent que les deux procédés sont efficaces, mais que le photo-Fenton solaire présente une meilleure performance.

Le procédé Fenton permet d'atteindre un taux de décoloration d'environ 88 %, ce qui témoigne d'une dégradation importante du colorant. Cependant, le procédé photo-Fenton solaire se distingue par une efficacité plus élevée, avec un taux de décoloration avoisinant 99 %, traduisant une élimination presque complète de la couleur de la solution.

Cette amélioration est liée à l'action du rayonnement solaire, qui favorise la régénération continue des ions Fe^{2+} à partir des ions Fe^{3+} . Cette régénération stimule la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), des espèces très réactives capables d'attaquer efficacement les molécules du colorant. Ainsi, le procédé photo-Fenton solaire apparaît plus performant que le procédé Fenton classique pour la décoloration du NET, grâce à une production plus importante d'espèces oxydantes et à une dégradation plus rapide du colorant.

IV.7. Conclusion

L'ensemble des résultats montre que les paramètres étudiés influencent fortement l'efficacité de dégradation du NET. Le pH acide, des concentrations optimales en Fe^{2+} et H_2O_2 ainsi que l'absence d'ions interférents favorisent la production de radicaux $\cdot\text{OH}$. La comparaison entre les deux procédés révèle que le photo-Fenton solaire est globalement plus performant que le Fenton classique, grâce à la régénération continue du Fe^{2+} sous irradiation. Ces observations permettent d'orienter les conditions optimales pour un traitement efficace des eaux colorées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons cherché à mieux comprendre comment le Noir Ériochrome T (NET) peut être éliminé de l'eau grâce aux procédés Fenton et photo-Fenton solaire. L'objectif était de voir comment ces méthodes, basées sur la formation de radicaux très oxydants, peuvent contribuer à la dégradation d'un colorant largement utilisé mais difficile à éliminer.

Les résultats obtenus montrent clairement que plusieurs paramètres influencent fortement l'efficacité de dégradation : le pH, les concentrations en fer et en peroxyde d'hydrogène, la quantité initiale de colorant, mais aussi la présence de certains anions dans la solution. Nous avons constaté que des conditions acides, combinées à des doses optimales de réactifs, favorisent la production de radicaux hydroxyles responsables de la dégradation du NET. À l'inverse, certains ions peuvent ralentir ou perturber le processus.

La comparaison entre les deux procédés a montré que le photo-Fenton solaire est plus performant que le Fenton classique. Grâce à l'irradiation solaire, le fer est régénéré plus rapidement, ce qui permet d'obtenir des taux de dégradation plus élevés et une cinétique plus rapide. Ce procédé présente également l'avantage d'utiliser une source d'énergie naturelle et gratuite, ce qui le rend intéressant pour des applications à grande échelle, particulièrement dans les régions bien ensoleillées.

En conclusion, notre étude confirme l'intérêt des procédés Fenton et photo-Fenton solaire pour le traitement des eaux colorées. Le photo-Fenton se démarque comme une solution plus efficace et plus durable, mais mérite encore des optimisations avant son application industrielle. Ce travail ouvre la voie à d'autres recherches, notamment sur l'utilisation de catalyseur solide, l'amélioration de la stabilité du fer ou encore la conception de réacteurs solaires mieux adaptés aux conditions réelles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Zhao, X., Liu, Y., & Sun, W. (2024). Emerging strategies for the degradation of azo dyes in wastewater using advanced oxidation processes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 461, 132649.
- [2] Mukherjee, J., Lodh, B. K., Sharma, R., Mahata, N., Shah, M. P., Mandal, S., Ghanta, S., & Bhunia, B. (2023). Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. *Chemosphere*, 345, 140473.
- [3] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2023). A review on advanced oxidation processes for wastewater treatment: Mechanisms, applications and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110742.
- [4] Berkane N (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri;
- [5] Dieval F, Fafet JF(2022). Colorants pour les matériaux textiles : Définition et propriétés.
- [6] Ingamells W(1993) . Colour for textiles. Society of Dyers and Colourists.
- [7] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A(2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*.;717:137222
- [8] Sudarshan, S., Mahesh, S., & Kumar, P. (2022). Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent. *Journal of Applied Microbiology*, 134(2), 1xac064.
- [9] World Metrics. (2026). Dye Industry Statistics: Market Data Report 2026.
- [10] Berkane N. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri; 2019
- [11] Zollinger H (2003). Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. Wiley-VCH.

- [12] Mohanty S. S., Kumar A(2025). — Microbial decolorization of anthraquinone dyes : batch and continuous treatment systems (revue récente sur les colorants anthraquinoniques et leur traitement), *Frontiers in Environmental Engineering*,
- [13] Sudip K. Sen et al(2023). — Mycoremediation of anthraquinone dyes from textile industries : a mini-review (revue récente sur la biodégradation par champignons), *Bio Technologia*,
- [14] Bekakria H (2021). Etude de l'élimination de la pollution des composés récalcitrants d'un milieu réactionnel en appliquant les procédés d'oxydation avancée (PAO). Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [15] Guendouz S (2015). Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [16] Tibebe et al. (2024) – Synthesis, spectral properties and applications of indigoid dyes: A review. *Dyes and Pigments*, 218, 111510.
- [17] Elsherbiny et al. (2023) – Recent advances in indigoid dyes: synthesis, structural modification and textile applications. *Journal of Molecular Structure*, 1288, 136640.
- [18] Chen, Y. et al. (2023). Recent advances in xanthene dyes: synthesis, photophysical properties and applications. *Dyes and Pigments*, 210, 111035.
- [19] Kumar, V. et al. (2024). Green synthesis strategies for xanthene-based fluorophores and their environmental applications. *Journal of Molecular Structure*, 1294, 136987.
- [20] El-Shishtawy, R. (2025). Xanthene dyes: structure–property relationships and emerging applications. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 24, 451–470.
- [21] O.A. Hamad, R.O. Kareem & P.K. Omer (2024). Recent Developments in Synthesis, Properties, Characterization and Application of Phthalocyanine and Metal Phthalocyanine. *Journal of Chemical Reviews*, 6(1), 39 75.
- [22] El Sayed, E., Abd El Aziz, E., Othman, H. & Hassabo, A. G. (2024). Azo dyes: Synthesis, Classification and Utilisation in Textile Industry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(13), 87 97.
- [23] Taharchaouche et al. (2023). “Degradation by hydrolysis of three triphenylmethane dyes: DFT and TD DFT study”. *Theoretical Chemistry Accounts*, 142:10.

- [24] Alegbe, E. O. & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10, e33646.
- [25] Handbook of Textile and Industrial Dyeing, (2020).
- [26] Alegbe, E. O. & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10, e33646.
- [27] Environmental Science and Pollution Research, (2021). Environmental impacts of synthetic dyes from textile industry: fate, toxicity and mitigation strategies.
- [28] Sudarshan, S., Mahesh, S., & Kumar, P. (2022). Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent. *Journal of Applied Microbiology*, 134(2), lxac064.
- [29] Alegbe, E. O., & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10, e33646.
- [30] Chemical Engineering Journal, (2022). Advanced oxidation processes for dye removal: mechanisms and applications
- [31] Applied Catalysis B: Environmental, (2021). Hydroxyl radicals in advanced oxidation processes for wastewater treatment.
- [32] Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158.
- [33] S.B. Chergui, (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Saad Dahlab de Blida
- [34] Chemical Engineering Journal, (2021). Mechanisms of hydroxyl radical reactions in advanced oxidation processes
- [35] Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158.
- [36] Environmental Science & Technology, (2021). Hydroxyl radical addition reactions to unsaturated organic compounds in water treatment
- [37] Water Research, (2020). Electron transfer mechanisms in advanced oxidation processes for pollutant degradation

- [38] Journal of Hazardous Materials, (2021). Generation of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes for wastewater treatment.
- [39] Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84.
- [40] Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.
- [41] Khan, S., Noor, T., Iqbal, N., & Yaqoob, L. (2024). Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega*, 9(20), 21751–21767.
- [42] Journal of Hazardous Materials, (2020). Fenton and related processes for wastewater treatment: mechanisms and applications
- [43] Chemical Engineering Journal, (2021). Fenton-based processes for wastewater treatment: recent advances and future trends.
- [44] BENSEDDIK Hanane ; (2022) ; Étude comparative entre deux méthodes de traitement des eaux usées : Oxydation avancée (Réactif de Fenton) et Adsorption sur charbon actif ; Université KASDI-MERBAH Ouargla
- [45] Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2021). Trends in Fenton process for wastewater treatment: Mechanism, reaction conditions and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104996
- [46] Water Research, (2019). Effect of temperature on Fenton oxidation of organic compounds in aqueous solutions
- [47] Applied Catalysis B: Environmental, (2018). Optimization of Fenton process parameters for degradation of organic pollutants in wastewater
- [48] Journal of Environmental Chemical Engineering, (2021). Influence of ferrous ion concentration on Fenton oxidation efficiency and mineralization rate.
- [49] Chemical Engineering Journal, (2022). Photo-Fenton process under UV and solar irradiation for enhanced degradation of organic pollutants in wastewater treatment
- [50] Journal of Environmental Chemical Engineering, (2023). Effect of operational parameters on photo-Fenton degradation of dyes in aqueous solutions
- [51] Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2020). Clays and iron-based catalysts in advanced oxidation processes: Photo-Fenton systems for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104214.

- [52] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
- [53] *Journal of Analytical Chemistry*, (2020). Analytical applications of Eriochrome Black T as complexometric and spectrophotometric indicator
- [54] <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2023/09/These-Belbel-Hadjer>.
- [55] Bensalah Imad-Eddine (2018) Elimination d'un colorant (orange de méthyle) dilué en eau par procédé d'oxydation avancée fenton. Mémoire de master. Université Mohamed khider – Biskra
- [56] Chen, L., Zhang, H., Wang, Y., & Liu, J. (2023). Influence of inorganic anions on hydroxyl radical reactivity in Fenton-based processes. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141273.
- [57] Zhang, Y., & Li, X. (2022). Mechanistic insight into radical scavenging and enhancement effects of common water matrix anions in advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121512.
- [58] Alalm, M. G., Tawfik, A., Ookawara, S., & Mostafa, M. (2021). Role of sulfate and chloride ions in Fenton and photo-Fenton oxidation: kinetics and mechanistic pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105689.
- [59] Qi, C., Liu, X., Ma, J., Lin, C., Li, X., & Zhang, H. (2021). "Synergistic degradation of azo dyes by advanced oxidation processes based on hydroxyl radicals: Role of molecular structure and radical selectivity." *Chemical Engineering Journal*, 406, 126848.
- [60] Zhang, Y., Li, X., Ma, J., & Wang, C. (2021). "Effect of pH on hydroxyl radical generation pathways in Fenton and photo-Fenton systems: A mechanistic insight using advanced spectroscopic techniques." *Chemical Engineering Journal*, 417, 127964.
- [61] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50.
- [62] Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572.
- [63] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50.
- [64] Mishra, K. P., Gogate, P. R., & Mohapatra, D. (2021). Synergistic effect of Fe^{2+} concentration in photo-Fenton and Fenton processes: kinetics and mechanistic insights. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126532.

- [65] Qiu, P., Li, X., & Ma, J. (2023). "Hydrogen peroxide self-scavenging effects in Fenton reactions: mechanistic implications for water treatment." *Water Research*, 235, 119748.
- [66] Wu, J., et al. (2020). "Real-time EPR analysis of hydroxyl radical dynamics at varying H_2O_2 concentrations in Fenton systems." *Applied Catalysis B: Environmental*, 270, 118855.
- [67] Wang, Y., Zhang, L., & Chen, W. (2022). Hydrodynamic optimization of the Fenton and photo-Fenton processes: Influence of mixing intensity on radical generation and pollutant degradation. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132922.
- [68] Chen, L., et al. (2023). Influence of inorganic anions on hydroxyl radical reactivity in Fenton-based processes. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141273.
- [69] Zhang, Y., & Li, X. (2022). Mechanistic insight into radical scavenging and enhancement effects of common water matrix anions in AOPs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121512.
- [70] Alalm, M. G., et al. (2021). Role of sulfate and chloride ions in Fenton and photo-Fenton oxidation: kinetics and mechanistic pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105689.
- [71] Yang, Y., Han, X., Zhao, X., & Wang, Z. (2019). Photolytic degradation of organic dyes under solar irradiation: kinetics and mechanistic insights. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 378, 146–153.
- [72] Parsons, S. A. (Ed.) (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing.
- [73] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50.
- [74] A. Sharma, A. Ahmad, A. Singh et al., Solar (2022) photo-oxidation of recalcitrant industrial wastewater: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 20, 1345-1380. DOI: 10.1007/s10311-022-01390-4.
- [75] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.
- [76] Simon Parsons (Ed) (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, Royaume-Uni, 356 p., ISBN: 978-1843390176.
- [77] Ahmed, N., Vione, D., Rivoira, L., Carena, L., Castiglioni, M., & Bruzzoniti, M. C. (2021). A Review on the Degradation of Pollutants by Fenton-Like Systems Based on Zero-Valent Iron and Persulfate: Effects of Reduction Potentials, pH, and Anions Occurring in Waste Waters. *Molecules*, 26(15), 4584.

- [78] Rayaroth, M. P., Boczkaj, G., Aubry, O., & Aravind, U. K. (2023). Advanced Oxidation Processes for Degradation of Water Pollutants—Ambivalent Impact of Carbonate Species: A Review. *Water*, 15(8), 1615.
- [79] Rueda-Márquez, J. J., Levchuk, I., Manzano, M., & Sillanpää, M. (2020). Toxicity Reduction of Industrial and Municipal Wastewater by Advanced Oxidation Processes (Photo-Fenton, UVC/H₂O₂, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): A Review. *Catalysts*, 10(6), 612.